

CsPbBr₃ 量子点及其纳米复合材料的均相 制备与分析应用



重庆大学硕士学位论文 (学术学位)

学生姓名：龚友丽

指导教师：莫志宏 教 授

学科门类：理 学

学科名称：化 学

研究方向：纳米材料

答辩委员会主席：魏子栋 教 授

授位时间：2019 年 6 月

Homogeneous Synthesis and Analytical Application of CsPbBr₃ Quantum Dots and Their Nanocomposites



A Thesis Submitted to Chongqing University
in Partial Fulfillment of the Requirement for the
Degree of Master of Science

By
Gong Youli

Supervised by Prof. Mo Zhihong

June , 2019

摘 要

CsPbBr₃ 量子点作为一种新型半导体材料,其高荧光量子产率、窄发光谱线宽及可见光区域的发光可调性能够有效提高以它为基础的荧光检测方法的灵敏度与选择性。目前,主要采用高温热注射法、室温下过饱和沉淀法合成 CsPbBr₃ 量子点,但是上述方法制得的钙钛矿产物尺寸大小不可控,且 CsPbBr₃ 量子点的稳定性较差,这直接影响 CsPbBr₃ 纳米材料的应用性能及前景。

本文在现有 CsPbBr₃ 量子点的制备方法基础上,针对其不足之处,提出了制备 CsPbBr₃ 量子点的改进方法,并引入 SiO₂ 对 CsPbBr₃ 量子点进行封装以提高其水稳定性、发光特性。随后,提出一种基于 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的荧光检测分析方法,并探究该方法在硝基芳香类爆炸物定性、定量检测中的可行性。主要研究内容如下:

①通过调节反应体系中极性溶剂(DMF)与非极性溶剂(甲苯)的体积比、配体与钙钛矿前驱体的摩尔比均相制备得到 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液。

②以上述制备方法为基础,引入氨水、正硅酸四甲酯(TMOS),通过调节氨水溶液的浓度与其组成成分,在降低反应体系总极性从而有效控制 CsPbBr₃ 量子点分解的同时,促进 TMOS 水解、快速缩合形成 SiO₂ 包覆在 CsPbBr₃ 量子点表面,以提高 CsPbBr₃ 量子点的稳定性。通过对产物进行光致发光光谱、傅里叶变换红外光谱、透射电子显微镜等表征,证实 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料成功制备,且具有良好的光致发光性能及稳定性,为将 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料应用于荧光分析检测中提供了可靠依据。

③提出了一种基于 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜的荧光检测方法,对硝基芳香类爆炸物 2,4,6-三硝基苯酚(TNP)、对硝基苯酚(PNP)及与二者结构相似的酚类化合物苯酚(BP)进行荧光检测,探究了 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜荧光猝灭程度与被测物浓度之间的关系。结果表明:被测物吸附在 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜基底上时,复合薄膜的荧光猝灭程度与被测物浓度具有良好的线性关系;被测物在极低浓度下即被检出,说明该检测方法灵敏度高,与此同时,该纳米复合薄膜对爆炸物分子 TNP 有良好的选择性,在干扰物共存的情况下未受到爆炸物其他组成成分的影响。依据实验结果,有效验证本实验方法具有可行性。

关键词: CsPbBr₃ 量子点; 均相制备; CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料; 荧光传感; 硝基芳香类爆炸物

Abstract

As a new type of semiconductor material, CsPbBr₃ quantum dots have high fluorescence quantum yield, narrow emission spectral linewidth and tunable luminescence in the visible region, which can effectively improve the sensitivity and selectivity of the fluorescence detection method based on it. At present, CsPbBr₃ quantum dots are synthesized by high-temperature hot-injection method and supersaturated precipitation at room temperature. However, the size of perovskite products obtained by above methods are uncontrollable, and the stability of CsPbBr₃ quantum dots is poor, which directly affect the application performance and prospect of CsPbBr₃ nanomaterials.

In this paper, on the basis of the existing preparation methods of CsPbBr₃ quantum dots, an improved method for the preparation of CsPbBr₃ quantum dots is proposed to overcome the above shortcomings. Then, SiO₂ was introduced to encapsulate CsPbBr₃ quantum dots to improve their water stability and luminescence properties. Subsequently, a fluorescence detection and analysis method based on CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposite was proposed, and the feasibility of this method in qualitative and quantitative detection of nitroaromatic explosives was explored. The main research contents are as follows:

① A size-controlled CsPbBr₃ quantum dot colloidal solution was prepared by adjusting the volume ratio of polar solvent (DMF) to the non-polar solvent (toluene) and the molar ratio of ligand to the perovskite precursor in the reaction system,.

② On the basis of the above preparation method, introducing ammonia and tetramethyl orthosilicate (TMOS), by adjusting the concentration of the aqueous ammonia solution and its components, while reducing the total polarity of the reaction system to effectively control the decomposition of CsPbBr₃ quantum dots, promote TMOS hydrolysis and rapid condensation to form SiO₂ coated on the surface of CsPbBr₃ quantum dots to improve the stability of CsPbBr₃ quantum dots. The product was characterized by photoluminescence spectra, Fourier transform infrared spectra and transmission electron microscopy. It was confirmed that CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposite was successfully prepared with good photoluminescence performance and stability. It provides a reliable basis for the application of CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposite in fluorescence analysis and detection.

③ A fluorescence detection method based on CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposite film was proposed. The nitroaromatic explosives 2,4,6-trinitrophenol (TNP), p-nitrophenol (PNP) and phenol (BP) which has similar structure as them were detected by fluorescence, and the relationship between the fluorescence quenching degree of CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposite film and the concentration of the analyte was investigated. The results show that when the analyte is adsorbed on the CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposite film substrate, the fluorescence quenching degree of the composite film has a good linear relationship with the concentration of the analyte and the analyte is detected at very low concentration, indicating the detection method has high sensitivity. At the same time, the nanocomposite film has good selectivity to the explosive molecule TNP, and is not affected by other components of the explosive material in the presence of interferents. According to the experimental results, it is feasible to validate the experimental method.

Keywords: CsPbBr₃ quantum dots; homogeneous synthesis; CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposites; fluorescent sensor; nitroaromatic explosives

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
1 绪 论.....	1
1.1 无机卤化钙钛矿量子点概述	1
1.2 无机卤化钙钛矿量子点的性质.....	3
1.2.1 无机卤化物钙钛矿的晶体结构	3
1.2.2 无机卤化钙钛矿的稳定性	5
1.3 无机卤化钙钛矿的应用	10
1.3.1 无机卤化钙钛矿的光电应用	10
1.3.2 无机卤化钙钛矿的分析应用	12
1.4 本课题的研究目的, 内容及创新点.....	15
1.4.1 研究目的	15
1.4.2 研究内容	16
1.4.3 创新点	16
2 CsPbBr ₃ 量子点胶体溶液的均相制备.....	17
2.1 引言	17
2.2 实验部分	17
2.2.1 试剂与仪器	17
2.2.2 CsPbBr ₃ 量子点的制备和优化.....	18
2.2.3 CsPbBr ₃ 量子点的表征.....	20
2.3 结果与讨论	21
2.3.1 溶剂体积比调节实验	21
2.3.2 配体与前驱体摩尔比优化实验	23
2.3.3 X-射线衍射表征	25
2.3.4 透射电子显微镜表征	26
2.3.5 傅里叶变换红外吸收光谱表征	27
2.4 小结	29
3 CsPbBr ₃ QD@SiO ₂ 纳米复合材料的制备与表征	31
3.1 引言	31
3.2 实验部分	32
3.2.1 试剂和仪器	32

3.2.2 CsPbBr ₃ QD@SiO ₂ 纳米复合材料的制备和优化	33
3.2.3 CsPbBr ₃ QD@SiO ₂ 纳米复合材料的表征.....	34
3.3 结果与讨论	35
3.3.1 氨水含量及成分的优化.....	35
3.3.2 反应进程监测.....	39
3.3.3 X-射线衍射表征.....	41
3.3.4 傅里叶变换红外吸收光谱表征.....	41
3.3.5 CsPbBr ₃ QD@SiO ₂ 纳米复合材料的稳定性.....	43
3.4 小结	45
4 基于 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的荧光传感分析	47
4.1 引言	47
4.2 实验部分	48
4.2.1 试剂与仪器.....	48
4.2.2 CsPbBr ₃ QD@SiO ₂ 纳米复合薄膜的制备.....	49
4.2.3 硝基芳香类爆炸物分子荧光传感检测.....	50
4.3 结果与讨论	51
4.3.1 实验条件的优化.....	51
4.3.2 检测限.....	51
4.3.3 准确度与精密度.....	54
4.3.4 提取液的含量检测.....	55
4.4 小结	56
5 结论与展望.....	57
5.1 结论	57
5.2 展望	58
参考文献	59
附 录	67
A. 作者在攻读学位期间发表的论文目录:	67
B. 学位论文数据集.....	67
致 谢	69

1 绪 论

1.1 无机卤化钙钛矿量子点概述

量子点是对各维度尺寸在纳米级别范围内的半导体材料统称，也常被称作“超晶格”、“人造原子”、“量子点原子”；其粒径常常在 2-20nm 之间。常见量子点是 II-VI、III-V、IV、IV-VI 族元素构成，例如：硫化镉量子点、碲化镉量子点、硫化铅量子点等。这种纳米级的半导体材料受外界光源激发后能够产生特定频率的光，并且发光频率随着材料尺寸变化而变化，因此，能够通过调节量子点的尺寸来调节其发光性能。量子点材料所具有的优异的发光性能、良好的生物相容性及易于功能化等优点，该类材料在应用研究领域的潜在价值日益凸显^[1-4]。

随着卤化物钙钛矿太阳能电池的发展，该材料的光学性质也逐渐被深入探索和研究。2015 年，kovalenko^[5]研究团队提出了制备有机-无机杂化钙钛矿量子点和全无机卤化物钙钛矿量子点的新方法，为探索钙钛矿量子点制备方法打开新思路。图 1.1^[5]为该方法制备 CsPbX₃ NCs 的示意图。此法首先将 Cs₂CO₃ 加入到 1-十八碳烯（ODE）和油酸(OA)的混合物中，加热待其完全溶解以形成均匀的 Cs-OA 盐溶液。然后，将铅卤化物盐（PbX₂）、长链封端配体（油胺（OAm）、油酸（OA））溶解在热溶剂 1-十八烯（ODE）中充分混合之后随即将预热好的油酸铯盐（Cs-OA）溶液快速注入到指定温度（140℃-200℃）下的铅卤化物前驱体溶液中，并立即用冰水浴进行冷却以终止反应，随即便得到了全无机钙钛矿纳米晶体。

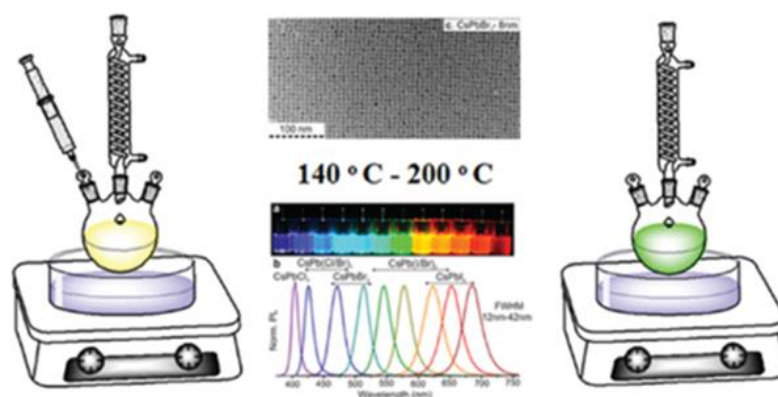
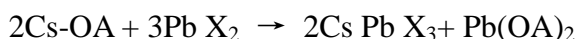


图 1.1 高温热注射法制备全无机钙钛矿纳米晶体的示意图。

Fig.1.1 Schematic illustration of the hot injection method.

热注射法制备全无机钙钛矿纳米晶体的过程可以用下列反应方程式表示：



该制备方法从反应温度、钙钛矿前驱体浓度和反应时间三个方面进行优化和调节，从而制备出具有不同尺寸大小的全无机钙钛矿纳米晶体。热注射法反应过程相对简单、耗时少，在表面活性剂的保护下，高温形成的全无机钙钛矿纳米晶体在形貌和尺寸大小上都非常均匀这两种量子点材料因其超好的光学性能而备受关注。

在探究出热注射法合成全无机钙钛矿纳米晶体之后，科学家们为能够改善制备流程、克服热注射法的局限性做出了努力，随后提出了一些新的制备方法。Zeng 等人^[6]提出了室温下配体协助的再沉淀法合成全无机钙钛矿纳米晶体。其主要合成过程如图 1.2^[6]所示：

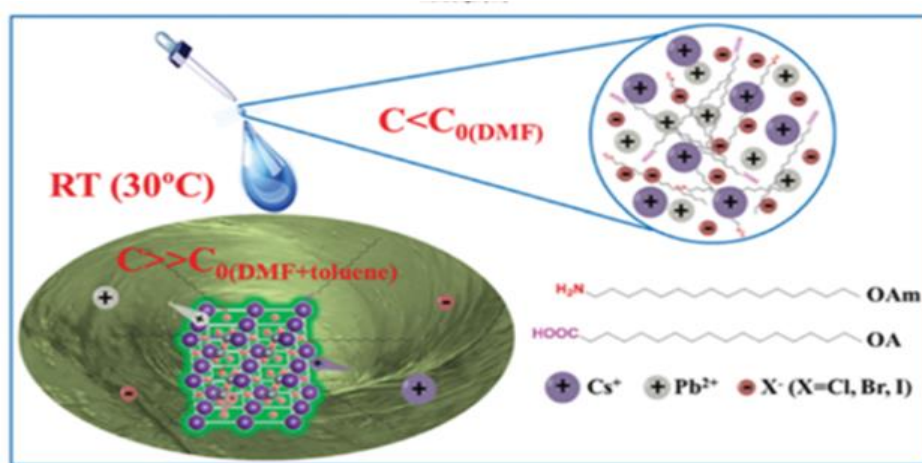


图 1.2 过饱和再沉淀法制备全无机钙钛矿量子点示意图。

Fig.1.2 Schematic illustration showing the room temperature reprecipitation method.

首先，将 Cs、Pb 和卤化物前驱体预先溶解在含有表面活性剂（油胺、油酸）的极性溶剂（N，N-二甲基甲酰胺（DMF）或二甲亚砜（DMSO））中，形成全无机钙钛矿前驱体。其次，取少量上述混合溶液快速注入到高速搅拌的非极性溶剂（甲苯）中，由于这些前驱体在非极性溶剂中的溶解度远低于极性溶剂中，导致卤化物钙钛矿前驱体在反应体系中的溶解度急剧下降，但是甲苯和 DMF 或 DMSO 又能良好地互溶，所以在滴加钙钛矿前驱体的过程中混合溶液会立即形成过饱和状态，从而产生快速重结晶现象。该制备方法中有机配体作为表面活性剂填补全无机钙钛矿纳米晶体表面缺陷，在控制纳米材料尺寸及其在非极性溶剂甲苯中的分散性起着至关重要的作用。室温下过饱和重结晶法是合成全无机钙钛矿纳米材料较为便捷的一种制备方法。

随后，Zhong 等人^[7]又开发了一种非水乳液合成胶体卤化物钙钛矿量子点的制备方法。其利用两种不相混溶的溶剂（正己烷（n-hexane）和 N，N-二甲基甲酰胺

(DMF))与油酸(OA)混合,在探究过程中,通过调整上述三种试剂的配比以形成稳定的乳液体系,随后,引入破乳剂(叔丁醇或丙酮)到钙钛矿前驱体乳液中诱导结晶过程,该方法制备所得的钙钛矿量子点尺寸大小可以通过所加的破乳剂的量和各溶剂之间的配比来进行控制。Tong^[8]展示了一种超声破碎法来制备高亮度的CsPbX₃ NCs。Cs₂CO₃和PbX₂及覆盖配体油胺、油酸先溶解在十八烯或矿物油中,然后直接进行聚焦超声形成CsPbX₃ NCs。直接超声法获得的立方相纳米碳管除了具有良好的光学性能外,还具有良好的空气稳定性。这种简单的合成方法可以应用于不同组分的钙钛矿纳米材料制备中。

将无机卤化钙钛矿量子点与有机-无机杂化钙钛矿量子点作比较,不难发现,无机卤化钙钛矿量子点中的一价金属阳离子Cs⁺比杂化钙钛矿中的有机阳离子更加稳定,并且具有更高的荧光量子产率,其发光能够通过调节卤素成分实现整个可见光区域的颜色可调^[9-14],发射谱线较窄,基于这些优异理化性能,在太阳能电池、发光二极管、光电探测器、分析检测等领域都显现出良好的应用前景,如图1.3所示^[15]。

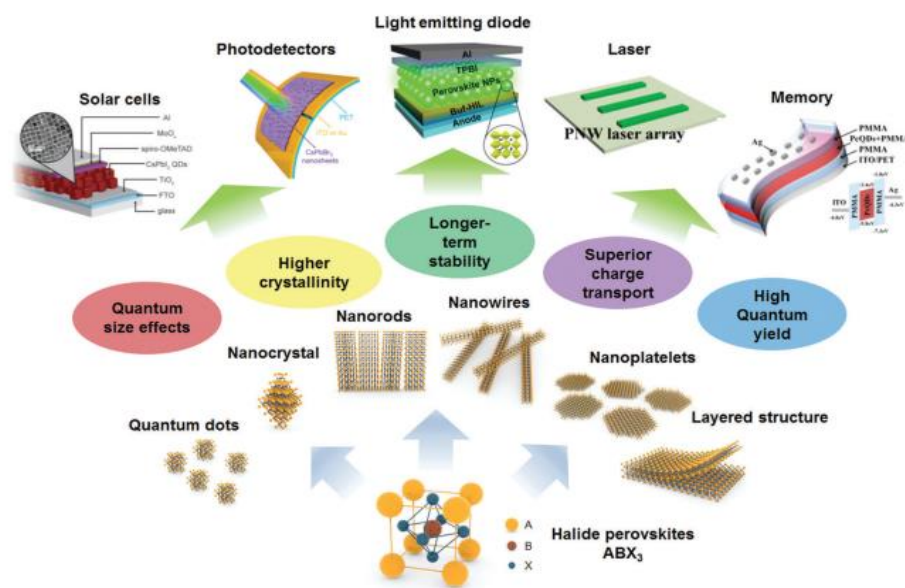


图 1.3 无机卤化钙钛矿的优异性能及其应用。

Fig.1.3 Schematic of various low-dimensional perovskites with lots of merits for applications.

1.2 无机卤化钙钛矿量子点的性质

1.2.1 无机卤化物钙钛矿的晶体结构

钙钛矿原指发现于钙钛矿石中的钛酸钙化合物的氧化物,英文名称来源于俄罗斯地质学家 Perovskite,其结构通式为ABO₃。现在,纯钙钛矿化合物一般指具有钙钛矿型结构的一类ABX₃型化合物,其中A和B为两种不同大小的阳离子,

X 为阴离子。X 元素构成八面体结构，元素 B 位于正八面体中心，元素 A 则位于八个正八面体之间。对于全无机钙钛矿 CsPbX_3 而言，其结构简单，对称性高。Cs 离子位于八面体结构的顶点位置，Pb 离子和卤素离子则处于八面体框架的中间位置， PbX_6 正八面体通过连续的角共享阵列形成一个三维框架钙钛矿结构。其晶体结构如图 1.4A-C 所示^[24]。

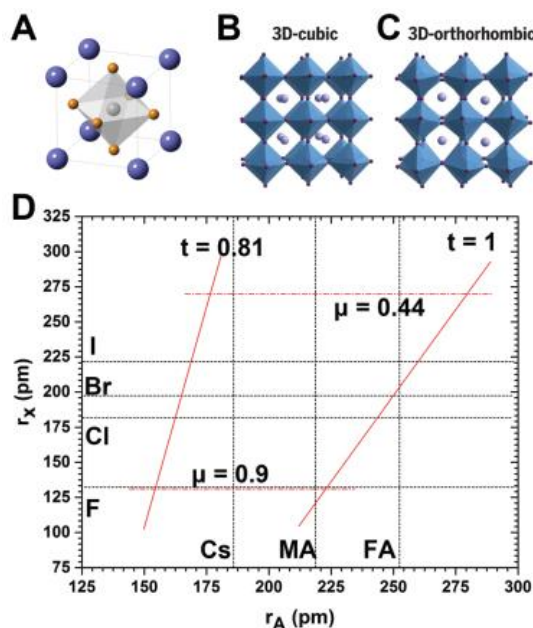


图 1.4 CsPbBr_3 立方晶体结构图及容忍因子取值区间。

Fig 1.4 Crystal Structure of Cubic CsPbX_3 and the tolerance factor range.

然而在实际情况下，钙钛矿偏离了理想的立方结构，由于 PbX_6 八面体的倾斜，钙钛矿变成了不那么对称的正交晶相。分析导致 PbX_6 八面体倾斜的因素之后，不难发现，钙钛矿晶体结构的微小扭转并不会对钙钛矿的带隙、光学性质及电子性质产生明显影响，但是其物理性质却发生了很大变化，不可控的八面体倾斜对钙钛矿的进一步应用造成了严重阻碍^[16-18]。直到 1926 年，Goldschmidt 首次提出容忍因子这一概念，并找到了容忍因子 (t) 与钙钛矿结构中一价阳离子 (A)，二价阳离子 (B) 及阴离子 (X) 之间的数学关系，并由此估算钙钛矿的结构稳定性以及变形程度^[19]：

$$t = (R_A + R_X) / [\sqrt{2} (R_X + R_B)] \quad (1.1)$$

上述公式中的 R_A 为一价阳离子 (A) 的离子半径， R_B 为二价阳离子 (B) 的离子半径， R_X 为阴离子 (X) 的离子半径。在钙钛矿三维结构中，由于一价阳离子被八个 PbX_6 八面体包围，填充在其间隙中，占据了高达 12 倍的配位点，故而一价阳离子受到三维 PbX_6 框架的限制，使得大的阳离子不能被填充在此间隙中，但

是填充过小的阳离子又会影响到钙钛矿的三维结构,因此,为了使钙钛矿结构保持理想的立方形, t 的取值范围应在 $0.813 \sim 1.107^{[20]}$ 之间。

1.2.2 无机卤化钙钛矿的稳定性

与有机杂化钙钛矿相比,无机卤化物钙钛矿纳米晶体展现出更好的稳定性。纳米级钙钛矿量子点(PQDs)具有高亮度、可调谐发射波长、高纯度、高缺陷容忍等优异的光学性能,被认为是发光二极管(pc-led)照明和下一代显示技术的替代下转换材料。然而,由于其离子结构,导致它在氧、光、湿、热环境下耐受性差,严重阻止其进一步的应用^[21,22]。为了解决这一问题,研究人员已经寻求了多种办法来提高其稳定性。包括用半导体、惰性材料、共聚物封装无机卤化钙钛矿纳米晶体,以及用其他金属离子掺杂等方法来增加其稳定性,进而保持其固有物理化学性质。

① 聚合物封装

具有紧密分子链的聚合物基体可以有效地包封无机卤化钙钛矿量子点,避免其与环境接触,同时,还能够抑制钙钛矿量子点发生离子交换。由于聚合物与无机卤化钙钛矿纳米晶体直接存在良好的相容性,因此,科研人员制备并研究了各种钙钛矿-聚合物复合材料的体材料、薄膜和单分散微球形态。在众多研究中,聚合物涂层都被认为是保护无机卤化钙钛矿量子点的有效方法,故而在提高 CsPbX_3 纳米晶体的稳定性上得到了广泛的应用。

聚苯乙烯 PS 是一种超疏水、机械强度高的材料, Snaith 等人^[23]将制备好的 PQDs 与聚苯乙烯混合(PS)或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)玻璃粉进行混合,然后将混合物浇铸在玻璃基底上通过旋涂的方式,形成干燥的薄膜,如图 1.5^[24]。实验证明该聚合物薄膜可以阻止阴离子交换,由此表明了它们在 pc-led 中的潜力。Guo 等人^[25]通过静电纺丝技术将 CsPbX_3 PQDs 封装在有拉伸性质的聚苯乙烯(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)纤维中(SBS)中,所得纤维膜可作为 pc-led 的防水多色转换器。Chen 等人^[26]也采用静电纺丝技术制备出均匀的 $\text{CsPbX}_3/\text{PAN}$ (聚丙烯腈)纳米纤维,疏水性 PAN (聚丙烯腈)对湿度和水具有良好的抵抗力,故而增强了无机卤化钙钛矿纳米晶体的稳定性。

除了钙钛矿聚合物薄膜和单体,钙钛矿-聚合物纳米复合材料因其紧密的封装结构也能够有效提高钙钛矿的稳定性。在细胞成像方面,单分散的纳米复合材料为其提供了可能性。Fu 等人^[27]研制出了一种室温下采用溶液自组装法合成了聚苯乙烯吡咯烷酮(PVP)封装的 CsPbX_3 纳米晶体,它是在无机卤化钙钛矿纳米晶体上组装 PS 链,通过 PS 链将纳米晶体嵌入到聚苯乙烯微球(MHSs)中。制备得到直径为 41nm 的 NCs@MHSs,具有良好的发光性能、耐水性、无毒性,结合这些优异的理化性质可作为探针应用到细胞成像中。

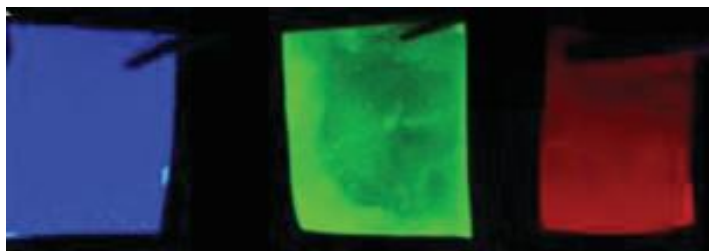
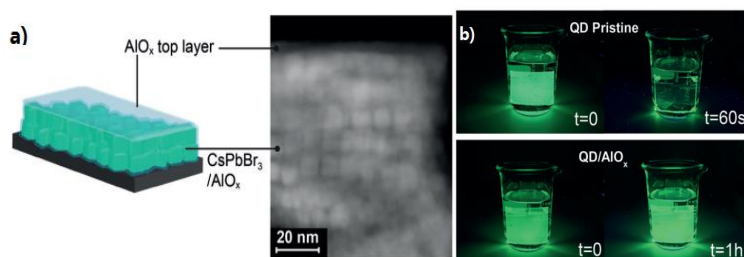


图 1.5 PQDs-PS 复合薄膜。

Fig.1.5 PQDs-PS composite film.

②无机氧化物保护

在相对高温下，有机聚合物发生降解，无机卤化钙钛矿纳米晶体由于保护配体的缺失也会发生分解，较差的热稳定性阻止了无机卤化钙钛矿纳米晶体的进一步应用。相比之下，无机物具有较好的耐热性和超高的机械强度^[28-30]。在无机卤化钙钛矿的发展过程中，惰性氧化物材料能够防止核心材料遭受破坏，因而也被认为是一种很有前景的钝化保护层。铝氧化物和硅氧化物具有高稳定性和惰性，它们常常被用来稳定无机卤化物钙钛矿以抵抗极性溶剂、光、热及氧气对其的破坏^[31]。Loiudice 和同事^[32]首次通过原子层沉积方法（ALD）将 CsPbBr₃ NCs 封装到无定形态的 AlO_x 基质中，如图 1.6 a、b^[32]。AlO_x 前驱体与钙钛矿纳米晶体的相互作用形成了均匀的氧化物涂层，并且保留了 CsPbBr₃ NCs 优异的光电子性能。在水、热稳定性测试中，AlO_x 涂层作为强健的屏障有效阻止了离子扩散和结构破坏。

图 1.6 CsPbBr₃ NCs@AlO_x 复合物结构及水稳定性测试。Fig.1.6 CsPbBr₃ NCs@AlO_x composites structure and water stability test.

硅在整个可见光区域具有化学稳定性，透明状的硅不会改变发光材料的光学性质。Liu 的团队^[33]在 2016 年提出了一种简单高效的制备 CsPbX₃ NCs/SiO₂ 纳米复合材料的方法。通过将 CsPbX₃ 纳米晶与孔径为 12 - 15nm 的介孔二氧化硅直接混合，可以将纳米晶掺入二氧化硅的孔隙中，如图 1.7a、b 所示^[34]。用 CsPbX₃ 修饰得到的介孔二氧化硅保留了钙钛矿优异的光学性能，进一步提高了光稳定性，

防止了阴离子交换。这种新型纳米复合材料已应用于背光显示器和片上 LED 器件中，显示出比之前报道的要好得多的性能。

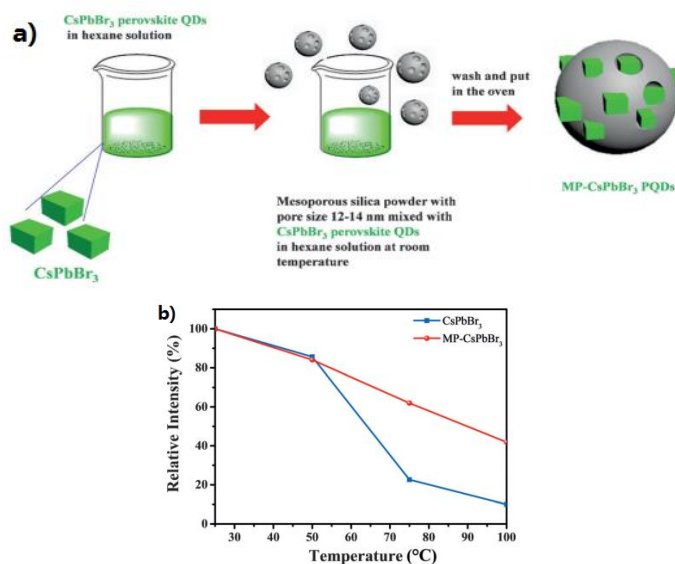


图 1.7 a) CsPbX₃ NCs/SiO₂ 纳米复合材料制备流程， b) CsPbX₃ NCs , CsPbX₃ NCs/SiO₂ 热稳定性比较。

Fig.1.7 a) Preparation process of CsPbX₃ NCs/SiO₂ nanocomposite, b) comparison of thermal stability between CsPbX₃ NCs and CsPbX₃ NCs/SiO₂.

除了二氧化硅涂层外，Zeng 和同事^[35]报道了通过表面氨基化功能，在二氧化硅表面锚定 PQDs 也可以提高稳定性。其诱导锚定隔离效应阻止了无机卤化钙钛矿纳米晶体之间的相互接触，限制光诱导晶体再生和分解,如图 1.8a、b^[35]所示。制备所得的 PQDs-SiO₂ 复合材料具有良好的抗光辐射性能和抗大气分解性能。该复合材料在环境空气中放置 40 天后，利用荧光分光光度法检测到材料的荧光强度没有明显变化。

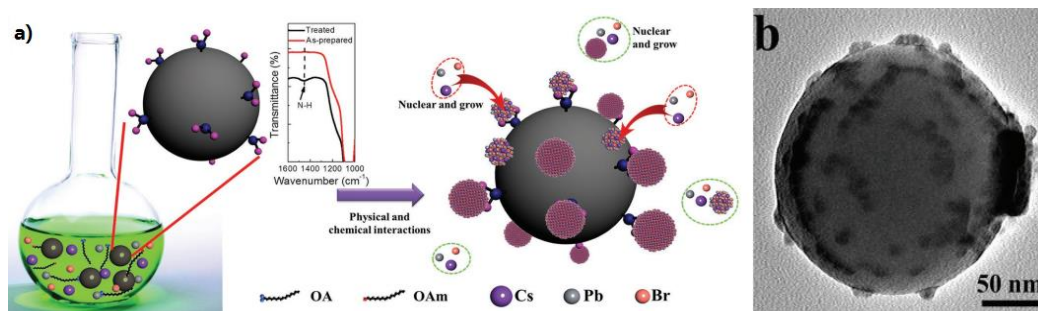


图 1.8 a) PQDs-SiO₂ 复合材料形成过程， b) PQDs-SiO₂ 复合材料 TEM 图。

Fig.1.8 a) formation process of PQDs-SiO₂ composites, b) TEM diagram of PQDs-SiO₂ composite.

③半导体合并

除了采用惰性氧化物作为涂层、聚合物封装来提高无机卤化钙钛矿量子点的稳定性以外,还常常引入多种半导体材料对 CsPbX_3 纳米晶体的电子结构进行优化,以提高其光电子性能及稳定性。最常用的就是 Cs_4PbX_6 和 CsPb_2X_5 , 它们的元素组成与 CsPbX_3 相同,能够给 CsPbX_3 提供内延性。关于 Cs_4PbX_6 , PbBr_6^{4-} 八面体在各个维度上是完全解耦的,它常被称作零维钙钛矿^[36-38]。零维的比三维的钙钛矿稳定性更好,已知三维 CsPbI_3 在几天内迅速退化为一维正交晶相结构,而 Cs_4PbI_6 在大气环境下存放一个多月仍保持原有的六角形晶相,未发生明显结构变化。因此,零维 Cs_4PbX_6 可被认为是钙钛矿内生系统的最佳宿主。 Cs_4PbX_6 通常与 CsPbX_3 共存, Sargent 等人^[39]建立的一个理论模型表明,立方相 CsPbBr_3 PQDs 的晶格能够与六方相 Cs_4PbBr_6 基底进行良好的匹配。他们进一步合成了 CsPbBr_3 - Cs_4PbBr_6 内生体系,如图 1.9a 所示^[39]。通过 x 射线衍射(XRD)和高分辨透射电镜(HRTEM)表征结果证实,基于良好分散性和钝化性能的 Cs_4PbBr_6 基底,新制备的 CsPbBr_3 - Cs_4PbBr_6 复合材料的荧光量子产率高达 90%,如图 1.9b 所示^[39]。

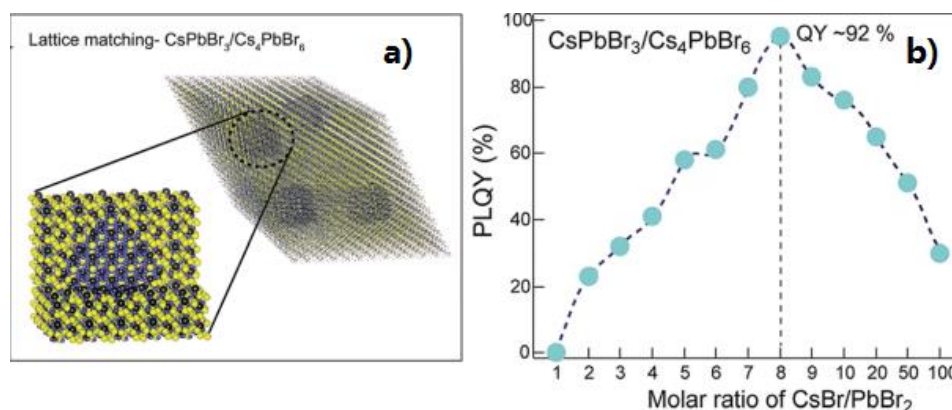


图 1.9 a) CsPbBr_3 - Cs_4PbBr_6 复合材料晶格匹配度, b) CsPbBr_3 - Cs_4PbBr_6 复合材料的荧光量子产率。

Fig.1.9 a) lattice matching degree of CsPbBr_3 - Cs_4PbBr_6 composites, b) fluorescence quantum yield of CsPbBr_3 - Cs_4PbBr_6 composites.

两相 $\text{CsPbBr}_3/\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ 纳米复合材料首次制备并应用于发光二极管的发射层,发光二极管的发光亮度为 3853 cd m^{-2} , 电流密度(CE)为 8.98 cd A^{-1} , EQE 为 2.21% ^[40]。在 CsPbBr_3 NC 表面复合极小的 CsPb_2Br_5 纳米颗粒,可以降低陷阱密度而提高电流密度。这是因为存在于 CsPbBr_3 NC 表面的第二相 CsPb_2Br_5 , 减缓了激子的扩散长度,并在非辐射能量转移过程中控制了陷阱密度。研究人员指出,这种两相复合材料为先进的照明设备提供了一种新的途径。

④Mn 掺杂的无机卤化钙钛矿量子点

在太阳能电池领域、QLED 发光器件领域，对无机卤化物钙钛矿量子点的表面态及表面电荷输运能力有较为苛刻的要求。无机卤化钙钛矿量子点由于自身晶格形成能低导致其热稳定性差，在一定程度上阻碍了它的实际应用。为保持无机卤化钙钛矿量子点表面态且能够提高其热稳定性，曾海波团队^[41]特殊提出通过锰替换无机卤化钙钛矿中的铅，由于锰离子的半径小于铅离子的半径，当锰嵌入到纯无机卤化钙钛矿晶格中时，会引起晶格收缩；再者，Mn-X 键相比 Pb-X 键，有更高的解离能，这就使得 Mn^{2+} 掺杂的 CsPbX_3 量子点的形成能（或结合能）相比于纯的无机卤化钙钛矿量子点有所提高，在一定程度上稳定了 CsPbX_3 钙钛矿量子点的晶格，从而大幅提高钙钛矿量子点的热稳定性，如图 1.10 所示^[41]。受益于锰的有效替换，新制得的 Mn 掺杂的无机卤化钙钛矿具有较高的形成能，即使在 200°C 的高温下制备所得新型钙钛矿晶格仍保持稳定态，这使其可用于高效光发射器，制造高性能的钙钛矿量子点发光器件 QLEDs。这一研究充分展示出 Mn^{2+} 掺杂的 CsPbX_3 量子点在构建高性能、长期稳定的光电器件等领域的优势，为了未来高柔性量子点显示开辟新径。

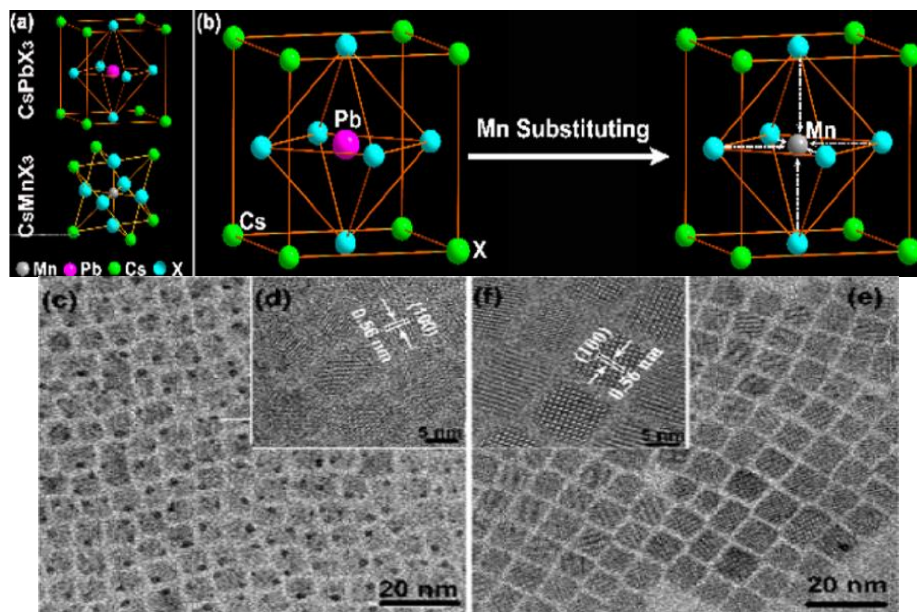


图 1.10 Mn^{2+} 掺杂的 CsPbX_3 量子点的晶体结构及 HRTEM 图。

Fig.1.10 Mn^{2+} Doped CsPbX_3 Quantum Dots and HRTEM of CsPbX_3 quantum dot.

⑤表面改性工程

半导体表面在载流子复合过程中起着重要的作用，表面缺陷导致了严重的光致发光猝灭^[42]。由于胶体量子点尺寸很小，所以有足够大的比表面积，在其表面

能够附着大量的原子，因此导致其表面原子缺陷更为严重，不饱和键和悬空键增多^[43]。尽管大量的理论和实验研究表明无机卤化钙钛矿具有很高的缺陷容忍度，但它们并不是不透水的。在无机卤化钙钛矿量子点的制备中，配体是必不可少的保护剂，它能够减少钙钛矿量子点的表面悬空键^[44-47]，还能使 QDs 在非极性溶剂中稳定分散，不同类型的配体与量子点之间有不同的结合能力和相互作用性质，如图 1.11^[48]，因此，寻找合适的表面配体不仅能提高 PL 性能，而且对提高无机卤化钙钛矿量子点稳定性至关重要。与配体形成强结合键并且形成空间位阻是提高量子点稳定性的有效途径。保护配体上的锚定官能团与无机卤化钙钛矿量子点的强结合能够增强纳米材料的光稳定性和热稳定性^[49-52]。CsPbBr₃ 量子点的稳定性是通过将原有配体油酸（OA）改变为两性离子 3-(N,N-二甲氧十六烷基胺)-丙磺酸盐来增强的，与两性离子配体有强结合力的 CsPbBr₃QDs 在大气环境中存放 28 天后仍然保持其初始的荧光量子产率，而以油酸（OA）作为保护配体的 CsPbBr₃QDs 的荧光量子产率已经降至 25%。结果表明，通过引入配体位阻能够有效调高无机卤化钙钛矿量子点的稳定性^[53]。

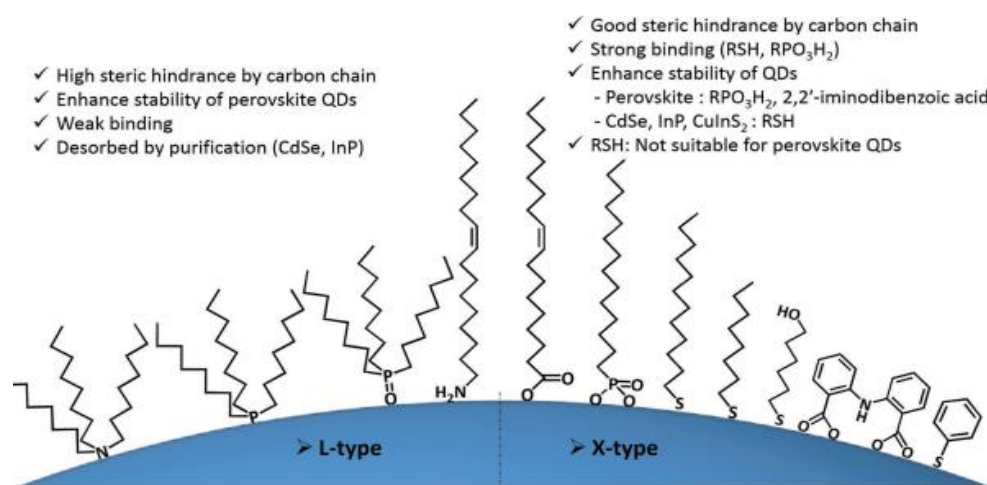


图 1.11 不同类型的配体与量子点之间的相互作用。

Fig.1.11 Interactions between different types of ligands and quantum dots.

1.3 无机卤化钙钛矿的应用

1.3.1 无机卤化钙钛矿的光电应用

基于钙钛矿一系列优良的物理化学特性，在科研人员的不断的探索中它们愈来愈广泛地被应用于电子器件和光学等领域，其中包括了发光二极管（LED）^[54-56]、光电探测器（PD）^[57-61]、太阳能电池^[62,63]、激光^[64-67]等。2014 年 Z.K.Tan^[68]等人对钙钛矿材料在 LED 领域的应用进行了报道，随后将钙钛矿应用于 LED 领域

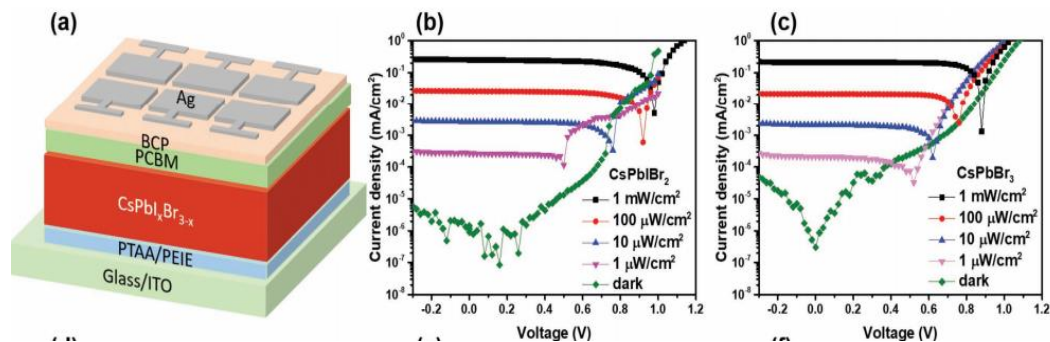
的报道呈现逐渐增长的态势，其性能也得到不断改善，出现了柔性衬底和大面积 LED 器件；量子点具备颜色可调的特征，因为决定发光颜色的带隙能够通过量子尺寸效应进行调控，故在液晶显示领域，基于高颜色纯度量子点（QDs）荧光粉的 LED 背光技术得到了发展；在光电探测器领域，钙钛矿以其从紫外到红外如此宽的响应区间受到瞩目，成为光电探测核心器件的理想替代方案，在实际应用包括信号处理、生物成像以及通讯领域潜力可观；在太阳能光伏发电领域，更是由于钙钛矿的运用将电池转化效率提高到了目前市场上普通太阳能电池转化效率的两倍。

①太阳能电池

近年来，以 CsPbX_3 NCs 为活性层的太阳能电池研究取得了很大进展。**Kulbak**^[69]和他的同事进行了利用 CsPbBr_3 NCs 组装而成的太阳能电池的首次证实，他们采用了与混合太阳能电池相同的设备结构和制造工艺。与有机-无机杂化钙钛矿相比，全无机钙钛矿对温度的敏感性要高得多，明显提高了钙钛矿太阳能电池的稳定性。适当的带隙是实现高光伏电池效率的先决条件。基于有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的组装经验，立方 CsPbI_3 因其可以吸收长波长的光而具有窄带隙，故而它是最好的太阳能电池原料。然而，立方相 CsPbI_3 NCs 只有在高温下 $>320^\circ\text{C}$ ^[70-72]才能稳定，并且在室温下会变成正交相，导致太阳能电池的效率非常低(0.09%)^[73]。**Swarnkar**^[74]等人在室温下使用乙酸甲酯作为钙钛矿纯化过程中的抗溶剂，保留了 CsPbI_3 NCs 的立方相(MeOAc)。通过这种方法得到的 CsPbI_3 NCs 薄膜具有长距离的电子输运特性，所制得的太阳能电池具有良好的光伏电池效率，其值高达为 10.77%。

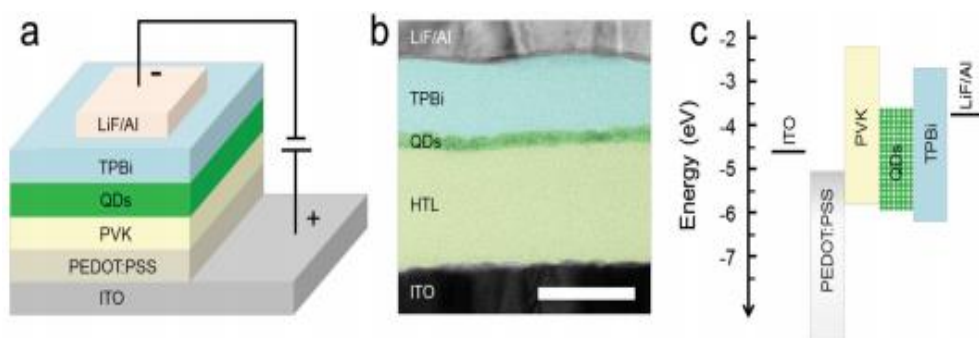
②光电探测器

基于各种钙钛矿在光伏和发光领域取得的显著成就，目前，许多研究工作着眼于钙钛矿纳米材料在光电探测器应用方面的最新进展^[75-79]。对于光电探测器来说，光活性材料的组成、结构、形貌以及器件结构都会对其性能产生显著影响。作为新兴的光电子材料， CsPbX_3 具有较高的吸收效率(2105 cm^{-1})和较大的载流子迁移率^[80-82]。基于 CsPbX_3 优异的性能，研究人员对其在光信号检测方面的巨大潜力进行了研究。最近，**Gao** 的研究团队^[83]优化了器件工程和薄膜质量，制作出高性能的光电探测器，同时具有高灵敏度和快速响应，如图 1.12a-c^[83]。优化后的器件基于 CsPbIBr_2 NCs，实测检测限为 21.5 pW cm^{-2} ，快速响应时间为 20 ns，是目前报道的基于钙钛矿的光电探测器性能最高的器件。

图 1.12 基于 CsPbIBr₂ NCs 的光电探测器。Fig.1.12 Photodetector based on CsPbIBr₂ NCs.

③LEDs

自无机卤化物钙钛矿量子点的荧光量子产率能够达到 90% 被证实以来, 卤化物钙钛矿量子点在 LED 中得到了广泛的应用。Zeng 的团队^[84]报道了第一个全无机卤化物钙钛矿量子点(CsPbX₃) LED。器件结构及全彩色发射如图所示图 1.13 a-c^[84]。尽管无机卤化物钙钛矿量子点表现出极高的荧光量子产率, 但是以钙钛矿量子点为组件的 led 显现出较低的光电性能, 主要表现在 EQE 为 0.12%, 最大亮度为 946 cd m⁻²。因此, 要构建高效卤化物钙钛矿量子点 LED 器械除了要保证高荧光量子产率以外, 还应将量子点组装成薄膜或者去除其表面存在的有机配体考虑在内。Li 等采用三甲基铝(TMA)作为交联剂对无机卤化物钙钛矿量子点层进行表面修饰, 得到了高效的卤化物钙钛矿量子点 LED, EQE 增至 5.7%^[85]。Zhang 等人采用了另一种策略, 通过在 FAPbBr₃ 量子点中掺杂 Cs⁺来提高卤化物钙钛矿 LED 的光电性能。实验结果表明, 该器件的 EQE 值为 2.8%, 发光强度为 55005 cd m⁻²^[86]。

图 1.13 全无机卤化物钙钛矿量子点(CsPbX₃) LED。Fig.1.13 All inorganic halide perovskite quantum dots(CsPbX₃) LED.

1.3.2 无机卤化钙钛矿的分析应用

荧光检测技术是根据待测样品进行荧光分析检测前后的光致发光强度、发射

峰形貌及荧光各向异性等光物理性质发生变化的原理来实现待测物定性、定量分析的技术。一直以来,它被认为是一种高灵敏的检测方法,其简单、快速的检测操作使之在各领域被广泛应用。近年来,无机卤化钙钛矿量子点作为“量子点家族”的新兴成员,其结合了卤化物钙钛矿及量子点的各项优异性能,包括稳定性强于有机-无机杂化钙钛矿、高荧光量子产率、低窄线宽、发光可调等光学特性,其中,无机卤化钙钛矿量子点超高的荧光量子产率对于灵敏度至关重要;再者,其荧光发射谱线宽在 12~42nm 之间,窄线宽有利于选择性检测;结合荧光发射可调性质,该量子点纳米材料已被作为一种良好的功能型荧光基团用以构建荧光检测平台进行各类荧光检测。

① 环境检测

Chen 等人^[87]将 CsPbBr_3 量子点作为荧光探针用以检测气态 HCl , 最低检测限为 5ppm。又采用静电纺丝法将 CsPbBr_3 纳米晶体封装在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纤维基底中,进行表面功能化处理后,对水溶液中的胰蛋白酶、 Cu^{2+} 和 pH 值进行荧光检测^[88]。然而,随着化工业的迅速发展,各类污染物的排放使得对有机相中存在的重金属的检测需求越来越高。基于量子点作为金属离子荧光探针良好检测性能的启发,Liu 等人^[89]开发了一种将 CsPbX_3 量子点作为超敏检测的荧光探针用以检测有机相中的金属离子。该篇报道利用热注射法制备出全无机溴化钙钛矿量子点,在有机相己烷中对重金属离子 Cu^{2+} 进行有效检测,该荧光探针对检测物质的响应时间快至 10s,检测限低至 0.1nmol/L,与此同时,还显示出超高的灵敏度,如图 1.14a、b^[87]所示。

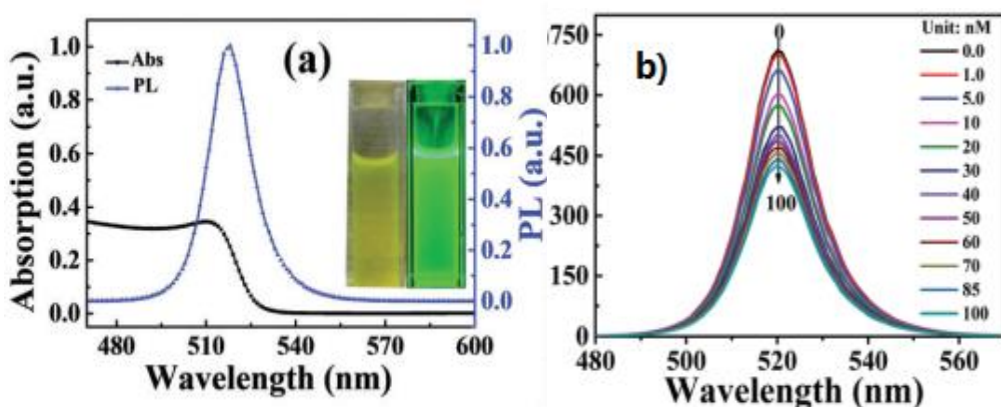


图 1.14 CsPbX_3 量子点作为超敏检测的荧光探针检测重金属离子 Cu^{2+} 。

Fig.1.14 CsPbX_3 quantum dots as fluorescent probes for detection of heavy metal ions Cu^{2+} .

② 食品安全

苏丹染料是工业上广泛应用的苯基偶氮化合物,被列为致癌物质,严禁在食

品中使用；然而，一些不择手段的商人将其用于食品着色。为此，Wu 等人^[90]研制了一种基于 CsPbBr₃ 量子点(QDs)的简便有效的苏丹 I-IV 荧光检测平台，其反应机理如图 1.15B^[90]所示。该研究结果表明，苏丹 I-IV 可以有效地抑制 CsPbBr₃ 量子点的荧光发射。如图 1.15A^[90]所示，图中 a 是 CsPbBr₃ 量子点的光致发光光谱，b-d 分别是添加苏丹 I-IV 之后 CsPbBr₃ 量子点的光致发光光谱，从图中能够明显看出苏丹染料能够使 CsPbBr₃ 量子点的荧光发生一定程度的猝灭，也即是说可以利用 CsPbBr₃ 量子点作为荧光探针对苏丹染料进行定量、定性分析检测。该荧光检测平台具有简单、快速、成本低、灵敏度高、选择性强等优点，为 CsPbX₃ (X = Cl, Br, 和 I 或混合卤化物体系 Cl/Br 和 Br/I)在荧光检测探究道路上开辟新径。

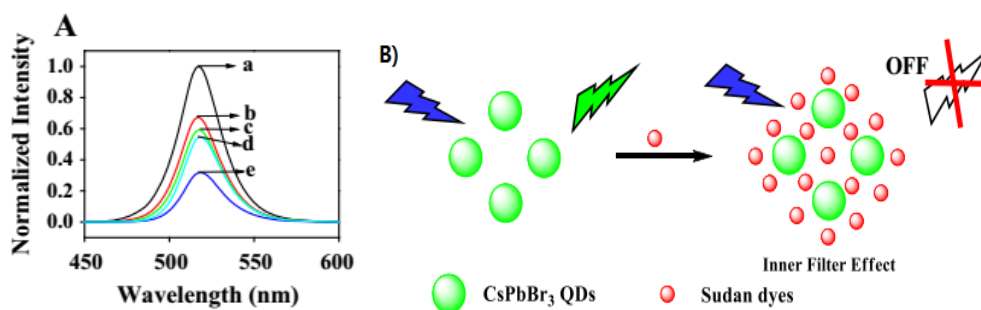


图 1.15 基于 CsPbBr₃ 量子点的简便有效的苏丹 I-IV 荧光检测过程。

Fig.1.15 A simple and effective fluorescence detection process for Sudan I-IV based on CSPbBr₃ quantum dots.

Huang 等人^[91]将分子印迹聚合物(MIP)的高选择性与钙钛矿量子点的高荧光量子产率相结合，开发了一种分子印迹聚合物包覆的无机卤化钙钛矿量子点的荧光传感器，用以检测农产品中所含的氧化乐果。该研究团队利用一锅煮法合成氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)包覆的无机卤化钙钛矿量子点，在分子印迹过程中，将 APTES 包覆的无机卤化钙钛矿量子点作为荧光载体，氧化乐果(OMT)作为分子模板，以正硅酸甲酯(TMOS)作为交联剂，通过溶胶-凝胶法，以过量的 APTES 作为功能单体，使之与氧化乐果(OMT)之间产生非共价相互作用^[92]；随后通过溶剂萃取去除分子模板，最终得到的 MIP@CsPbBr₃QD 复合材料对氧化乐果分子模板具有选择性识别能力，MIP@CsPbBr₃QD 复合材料检测氧化乐果的流程示意图如图 1.16^[91]所示。对 MIP@CsPbBr₃QD 复合荧光传感器进行了研究和表征，结果表明，该传感器能够有效检测氧化乐果，其最低检测限可达 18.8 ng/mL^[93]。

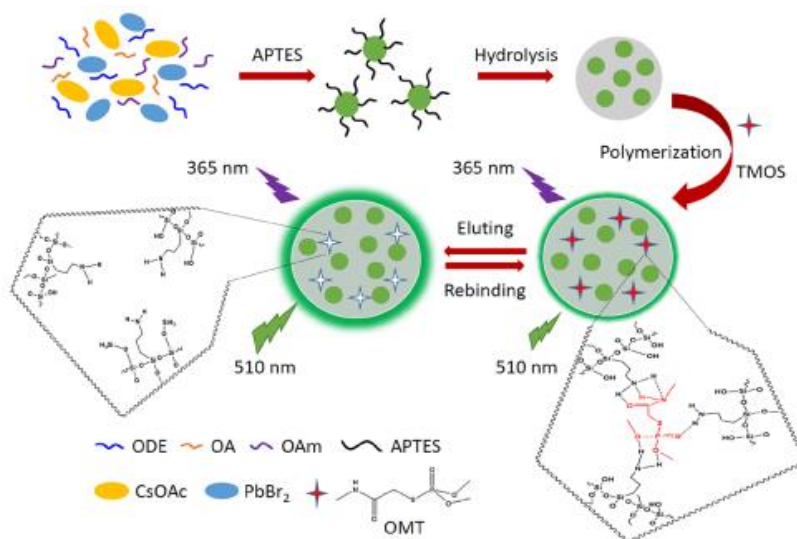


图 1.16 MIP@CsPbBr₃QD 复合材料检测氧化乐果的流程示意图。

Fig.1.16 The scheme of MIP@CsPbBr₃QD composites for detection of oxydimethoate .

③ 医学诊断

近年来，卤化物钙钛矿由于其对 X 射线有强烈的敏感性和合理的吸收系数，被认为是 X 射线探测器的候选材料^[94]。在 X 射线探测器中，由于 X 射线光子的高能量以及强穿透力，放射层只有达到充足的厚度才能阻止 X 射线穿透。而 X 射线停止功率(衰减系数 α)取决于探测器组成材料的原子序数 Z ；X 射线的衰减系数与材料的原子序数之间存在以下关系，即 $\alpha \propto Z^4 / E^3$ ，其中 E 是 X 射线的光子能量。在此背景下，由于 Pb、I、Br 具有较高的原子序数 Z 值，故而卤化物钙钛矿被认为是较好的 X 射线图像检测材料^[95]。

1.4 本课题的研究目的，内容及创新点

1.4.1 研究目的

无机卤化钙钛矿量子点逐步应用于显示和光伏发电等相关研究渐走向成熟。但是现有制备方法所得无机卤化钙钛矿量子点尺寸不可控、稳定性不高，已严重影响该半导体材料的应用性能及前景。此外，基于无机卤化钙钛矿量子点纳米材料对物质的痕量检测尚且处在萌芽探究时期，因而在物质检测方面钙钛矿量子点具有巨大开发潜力。本课题旨在均相制备 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液，保证整个反应过程中溶液澄清透明，CsPbBr₃ 量子点尺寸可控；并在此制备方法上，进一步均相制备 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料，并将其应用于荧光检测分析平台，通过探究 CsPbBr₃QD@SiO₂ 的猝灭率和硝基芳香类爆炸物分子浓度之间的定量关系，进而探究该方法在爆炸物检测中的可行性。

1.4.2 研究内容

本文的研究主要分为以下三个部分：

首先，优化 CsPbBr_3 量子点均相制备的各项实验参数，通过调节反应体系中极性溶剂（DMF）与非极性溶剂（甲苯）的体积比、优化钙钛矿前驱体中配体油胺、油酸与铯、铅前驱体的摩尔比，均相制备 CsPbBr_3 量子点胶体溶液，对所制得的无机卤化物钙钛矿量子点纳米材料进行一系列表征，并探究所制备材料的理化性质及其结构特征。

以四甲氧基硅烷（TMOS）作为预期产物二氧化硅的前驱体，以氨水溶液作为碱性催化剂，通过调节氨水溶液在反应体系中的浓度及其稀释过程中溶剂的组成成分，利用“一锅煮”方法快速合成由二氧化硅包覆的无机卤化物钙钛矿量子点纳米复合材料，通过惰性氧化物二氧化硅的包覆来有效提高 CsPbBr_3 量子点的分散性、稳定性。其次，探究基于二氧化硅包覆的 CsPbBr_3 量子点纳米复合材料对硝基芳香类爆炸物的检测，找寻检测物分子浓度与所制备的纳米复合材料的荧光猝灭程度之间的关系。

通过线性拟合、检测限计算、回归率等参数，并探究检测体系与被检测物反应过程中可能掺入的干扰物质对测试结果的影响来评价这一分析方法对硝基芳香类爆炸物定性、定量检测的可行性。

1.4.3 创新点

①本文提出了一种简单的、通过调节反应体系中溶剂的极性来均相制备 CsPbBr_3 量子点胶体溶液的合成方法，探究了不同溶剂极性、钙钛矿前驱体与保护配体油胺、油酸不同摩尔比对 CsPbBr_3 量子点的尺寸影响；随后，以上述实验优化条件，引入催化剂氨水溶液、二氧化硅前驱体正硅酸四甲酯，通过调节氨水溶液的浓度与其组成成分，在降低反应体系总极性从而有效控制 CsPbBr_3 量子点分解的同时，促进 TMOS 水解、快速缩合形成 SiO_2 包覆在 CsPbBr_3 量子点表面，均相制备得到 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料，有效提高 CsPbBr_3 量子点的稳定性。该合成方法实验设备简单、操作便捷、耗能少且可大规模制备，整个制备过程无需惰性气体保护。

②本课题开发了基于 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料的荧光检测平台，探究了不同检测物浓度对荧光传感检测效果的影响，为高选择性和灵敏度检测硝基芳香类爆炸物分子提供了一种有效简便的分析方法，并进一步探讨了该方法在爆炸物检测中的可行性。该检测方法实验设备简单、操作便捷且可行性高。

2 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液的均相制备

2.1 引言

全无机金属卤化物钙钛矿纳米材料是一种具有优异光电化学性能的新型半导体，与传统的半导体材料相比，全无机金属卤化物钙钛矿具有诸多优异的物理化学性能，能够表现出更好的光致发光特性，包括更高的光致发光量子产量、窄发射带宽和可调谐电致发光发射。相较于有机无机杂化钙钛矿材料，其无机阳离子 Cs⁺ 具有较高热分解温度致使其比有机无机杂化钙钛矿更加稳定^[96,97]。全无机钙钛矿纳米材料的光学性能主要取决于自身的尺寸大小与材料中所含卤素成分。

本章节基于过饱和再沉淀法在室温下均相制备 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液，优化了反应体系中极性溶剂（DMF）与非极性溶剂（甲苯）的体积比、保护配体油胺（OAm）、油酸（OA）配体与钙钛矿前驱体的摩尔比等实验参数，探究上述实验条件对均相制备 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液的影响。制备所得 CsPbBr₃ 量子点采用紫外-可见吸收光谱、光致发光光谱、傅里叶变换红外光谱、X-射线衍射、透射电子显微镜等手段进行表征，并探究了室温下均相制备 CsPbBr₃ 量子点的光学性能。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂与仪器

实验中所用的试剂与仪器如表 2.1，2.2，2.3 所示。

① 固体试剂：

表 2.1 固体试剂

Table 2.1 solid reagent

序号	试剂名称	分子式	试剂规格	生产厂家
1	溴化铅	PbBr ₂	99.0%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
2	溴化铯	CsBr	99.5%	上海麦克林生化科技有限公司

②液体试剂:

表 2.2 液体试剂

Table 2.1 liquid reagent

序号	试剂名称	分子式	试剂规格	生产厂家
1	N, N-二甲基甲酰胺	C ₃ H ₇ NO	99.5%	重庆川东化工（集团）有限公司
2	油胺	C ₁₈ H ₃₇ N	99.0%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
3	油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	99.0%	安耐吉化学
4	甲苯	C ₇ H ₈	99.5%	重庆川东化工（集团）有限公司

③实验仪器:

表 2.3 实验仪器

Table 2.3 Laboratory apparatus

序号	仪器名称	仪器型号	生产厂家
1	电子分析天平	ES-60J	武汉阜新仪器有限公司
2	磁力搅拌器	85-2 恒温型	北京路达仪器有限公司
3	磁力搅拌恒温水浴锅	SZCL-3A	巩义市予华仪器有限公司
4	真空干燥箱	876-1	上海荣丰公司
5	纯水机	1T/H	苏州市嘉州净化设备有限公司
6	离心机	TGL-1G	上海安亭科学仪器制造厂
7	傅里叶变换红外光谱仪	IR-211	岛津（中国）有限公司
8	微型紫外-可见分光光度计	FLA6000	杭州晶准科技有限公司
9	荧光分光光度计	F97Pro	上海棱光技术有限公司
10	高效常规粉末 X 射线衍射仪	PANalytical X'Pert Powder	荷兰帕克公司
11	场发射透射电子显微镜	Tecnai G2 F20	美国 FEI 公司

2.2.2 CsPbBr₃ 量子点的制备和优化①CaF₂ 基底的清洗

以直径为 15mm，厚度为 1mm 的 CaF₂ 作为红外表征的基底，先用去离子水洗涤该基底，再用 piranha 洗液浸泡 10min，去除表面残留的有机物，随后用大量清水冲洗。最后，依次用丙酮、去离子水、无水乙醇、去离子水反复清洗 3 次。将清洗干净的 CaF₂ 基底浸泡在无水乙醇中备用，使用前在 100℃ 条件下烘干处理。

②CsPbBr₃ 量子点的均相制备及实验参数优化

1) 溶剂体积比调节

精确称取 0.047mmol PbBr₂，0.047mmol CsBr 固体粉末溶于 1mL DMF 中超声溶解；在剧烈搅拌下依次加入 0.15mmol OAm、0.32mmol OA 以稳定上述溶液，待其搅拌均匀后得 CsPbBr₃ 量子点前驱体溶液。

然后以 25℃ 作为实验反应温度，将 0.1mL 钙钛矿前驱体溶液快速注入到不同体积、剧烈搅拌的甲苯中，随即观察溶液颜色变化及反应过程中是否有沉淀产生，反应 60min，停止搅拌。所得溶液即为均相制备的 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液，封装贴标签备用。

在极性溶剂(DMF)与非极性溶剂（甲苯）的不同配比下进行材料制备，具体配比如表 2.4 所示：

表 2.4 前驱体与非极性溶剂甲苯的配比优化

Table 2.4 Optimization of the ratio of precursors of toluene

实验组	反应体系中前驱体浓度	V 前驱体:V 甲苯	反应时间
1	1.0 mmol/L	1:5	60min
2	1.0 mmol/L	1:10	60min
3	1.0 mmol/L	1:15	60min
4	1.0 mmol/L	1:20	60min
5	1.0 mmol/L	1:30	60min
6	1.0 mmol/L	1:40	60min

2) 配体与前驱体摩尔比优化

精确称取 0.047mmol PbBr₂，0.047mmol CsBr 固体粉末溶于 1mL DMF 中超声溶解；配制四份相同的上述溶液；按照 $n_{\text{配体}}:n_{\text{前驱体}}=2:1$ 、 $n_{\text{配体}}:n_{\text{前驱体}}=5:1$ 、 $n_{\text{配体}}:n_{\text{前驱体}}=10:1$ 、 $n_{\text{配体}}:n_{\text{前驱体}}=15:1$ 的比例，将不同量的油胺、油酸依次加入到四份含有相同质量的 PbBr₂、CsBr 的 DMF 溶液中用以稳定前驱体溶液，待其搅拌均匀后得 CsPbBr₃ 量子点前驱体溶液。

然后，在 25℃ 室温条件下，将 1mL 含不同摩尔量配比的油胺、油酸配体的钙

钛矿前驱体溶液快速注入到剧烈搅拌的甲苯（20mL）中，记录反应过程中的现象，反应进行到 60min，停止搅拌。

不同配体与全无机钙钛矿量子点前驱体配比优化制得全无机钙钛矿纳米胶体溶液，具体配比如表 2.5 所示：

表 2.5 配体比例的优化

Table 2.5 Optimization of ligand proportion

实验组	n 配体:n 前驱体	V 前驱体:V 甲苯	反应时间
1	2:1	1:20	60min
2	5:1	1:20	60min
3	10:1	1:20	60min
4	15:1	1:20	60min

上述实验操作均在室温大气条件下完成，无需任何惰性气体保护。

2.2.3 CsPbBr₃ 量子点的表征

① 紫外-可见吸收光谱（UV-Vis）

取 2mL 刚制备好的 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液置于石英比色皿中，用微型紫外-可见分光光度计检测其吸收光谱图，波长范围为 400-760nm。

② 光致发光光谱（PL）

取 2mL 刚制备好的 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液置于石英比色皿中，本实验采用固定波长为 365nm 的激发光对全无机钙钛矿量子点溶液进行激发，表征所用仪器及参数为：F97Pro 荧光分光光度计，狭缝宽度为 2nm，电压为 650V。

③ X-射线衍射（XRD）

将 CsPbBr₃ 量子点粉末用荷兰公司的 PANalytical X'Pert Powder 型 X 射线发生器进行测试。

④ 傅里叶变换红外光谱（FT-IR）

取 100μL 制备的 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液滴涂在洗净的 CaF₂ 基底表面，置于 80℃ 条件下烘干，重复上述操作 5 次，采用傅里叶变化红外光谱分析对所得的样品薄膜基底进行表征。表征所用红外光谱仪及其参数如下：岛津公司 IR-211 型 FTIR，波数 1000-4000cm⁻¹，分辨率是 2.0，扫描次数是 20。

⑤ 透射电子显微镜（TEM）

将制备得到的 CsPbBr₃ 量子点粉末作为测试样品，用 Zeiss LIBRA 200 型场发射透射电子显微镜进行表征。

2.3 结果与讨论

2.3.1 溶剂体积比调节实验

本组实验固定制备过程中长链配体油胺/油酸的摩尔比、钙钛矿前驱体的浓度、材料制备过程中的反应温度等实验条件，通过调试前驱体中的极性溶剂（DMF）与总反应体系中的非极性溶剂(甲苯)的体积比，来探究整个反应过程中溶剂总极性对均相制备 CsPbBr₃ 量子点的影响。由于不同尺寸的 CsPbBr₃ 量子点在紫外可见吸收光谱、光致发光光谱中的吸收峰位置、吸收峰强度、发射峰位置、发光强度都有区别，因此本实验利用紫外可见光谱中的吸收峰出峰位置及光致发光光谱中发射峰位置来评价均相制备方法合成的 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液的相关性质。

当受到紫外-可见光照射时，全无机钙钛矿材料的价带电子发生跃迁，能够在可见光下捕获电子，在 400-800nm 波长范围内产生吸收。图 2.1 是本课题提出的相应实验条件下通过调节反应体系中溶剂的极性所制得的 CsPbBr₃ 量子点纳米材料胶体溶液实物图，图 2.2、图 2.3 显示了反应体系中溶剂极性不同时制备所得 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液的 UV-Vis 吸收光谱和 365 nm 激发波长下所对应的光致发光光谱。（从左到右 $V_{\text{极性}}: V_{\text{非极性}}=1:40、1:30、1:20、1:15、1:10、1:5$ ）

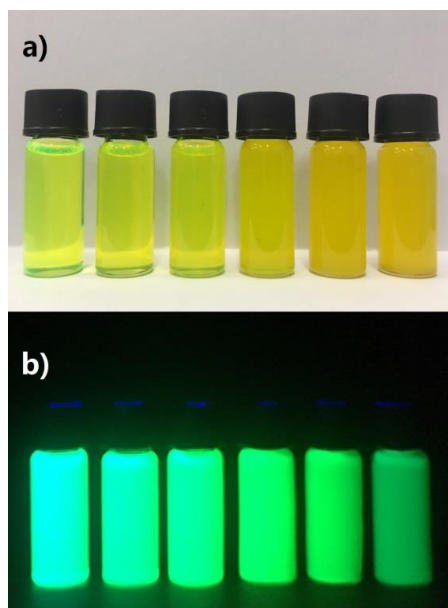


图 2.1 不同溶剂配比条件下制备的 CsPbBr₃QDs 胶体溶液的实物图 a) 日光灯，
b)365nm 波长的紫外灯。

Fig 2.1 The photo of CsPbBr₃QDs with different solvent ratios:
under daylight, b) under UV-light irradiation at 365nm.

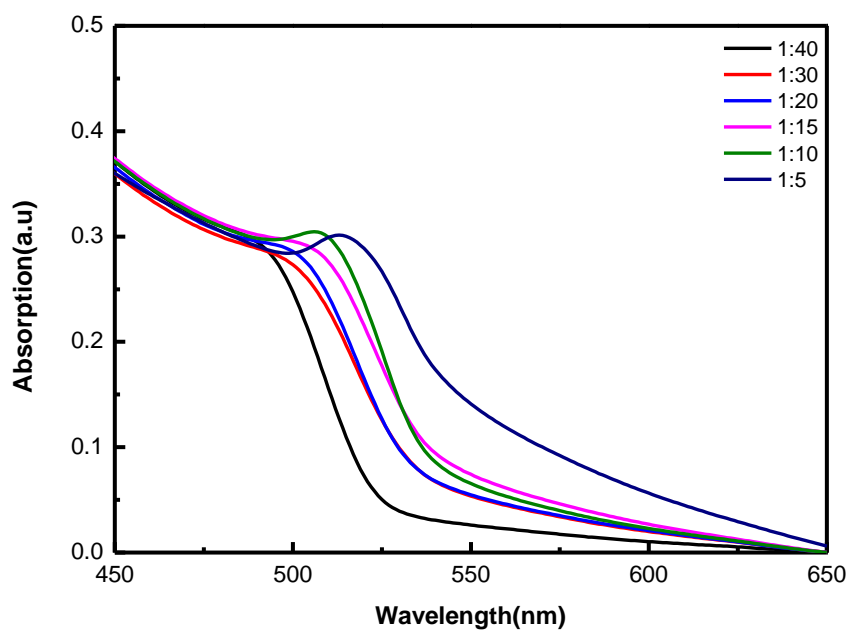


图 2.2 不同溶剂配比条件下制备的 CsPbBr₃QDs 胶体溶液的紫外可见吸收光谱图。从左到右每条线依次表示 $V_{\text{极性}}:V_{\text{非极性}}=1:40$ (黑线), $1:30$ (红线), $1:20$ (蓝线), $1:15$ (紫线), $1:10$ (绿线), $1:5$ (深蓝线)。

Fig 2.2 Ultraviolet visible absorption spectra of CsPbBr₃QDs with different solvent ratios . From left to right: $V_{\text{polar}}:V_{\text{nonpolar}}=1:40$ (black line), $1:30$ (red line), $1:20$ (blue line), $1:15$ (purple line), $1:10$ (green line), $1:5$ (navy line).

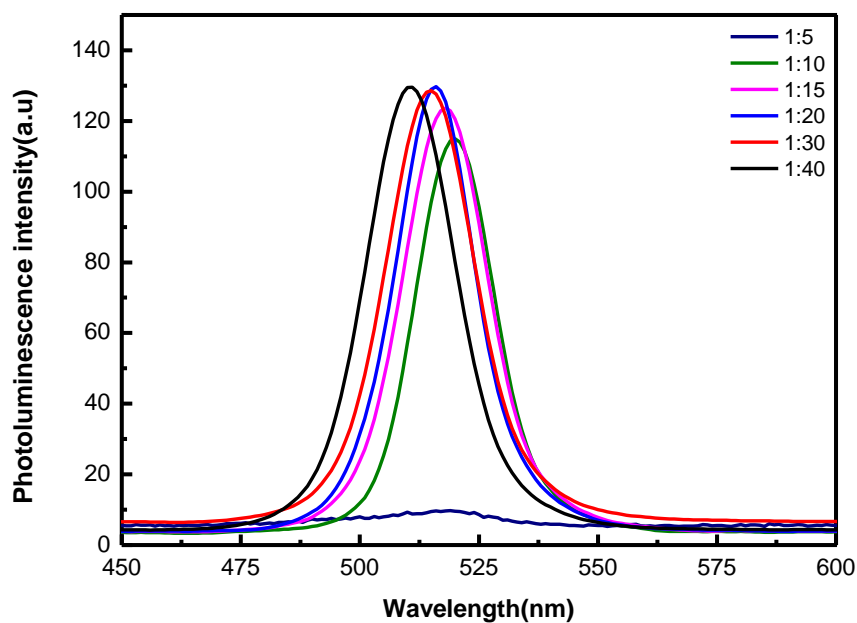


图 2.3 不同溶剂极性配比条件下制备的 CsPbBr₃QDs 胶体溶液的光致发光光谱图。从左到右每条线依次表示 $V_{\text{极性}}:V_{\text{非极性}}=1:40$ (黑线), 1:30 (红线), 1:20 (蓝线), 1:15 (紫线), 1:10 (绿线), 1:5 (深蓝线)。

Fig 2.3 Photoluminescence emission spectra of CsPbBr₃QDs with different solvent polarity ratios .
From left to right: $V_{\text{polar}}:V_{\text{nonpolar}}=1:40$ (black line), 1:30(red line), 1:20(blue line), 1:15(purple line), 1:10(green line), 1:5(navy line).

实验结果显示,反应体系中溶剂极性的改变对 CsPbBr₃ 量子点的发光和颜色可调节性质产生了显著的影响,随着反应体系中溶剂总体极性的增大,制备所得的 CsPbBr₃ 量子点纳米材料的尺寸逐渐增大。从实物图可以看出,反应体系中溶剂极性增加, CsPbBr₃ 量子点胶体溶液的颜色由亮黄绿色澄清透明逐渐变为浑浊橙色不透明状态且反应瓶底部有大尺寸沉淀产生;从紫外可见吸收光谱图和光致发光光谱图中能够得到,随着反应体系中溶剂总极性的增加, CsPbBr₃ 量子点在紫外可见吸收光谱的吸收峰位置和光致发光光谱的发射峰位置都出现了有规律性的红移。在紫外可见吸收光谱中,钙钛矿量子点吸收峰的出峰位置在 480nm~520nm 之间有变化;在光致发光光谱中,钙钛矿量子点发射峰的出峰位置在 507nm~523nm 之间也存在变化。当反应体系中极性溶剂与非极性溶剂体积比在 1:40-1:15 范围以内时,整个制备过程中 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液保持澄清透明,无沉淀产生。由此可以判断本课题提出的基于室温下再沉淀法均相制备 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液的合成方法可行性高,操作简便,易于投入到大批量制备中。

2.3.2 配体与前驱体摩尔比优化实验

本组实验固定纳米材料制备过程中钙钛矿前驱体浓度、前驱体中极性溶剂(DMF)与非极性溶剂(甲苯)的配比、制备材料的反应温度等实验条件,通过改变实验过程中的配体与前驱体的摩尔比,来探究其对 CsPbBr₃ 量子点均相制备的影响。本实验通过 CsPbBr₃ 量子点的反应实物图、紫外可见吸收光谱中的吸收峰出峰位置、光致发光光谱中的发射峰位置来评价该方法下合成的 CsPbBr₃ 量子点的相关性质。

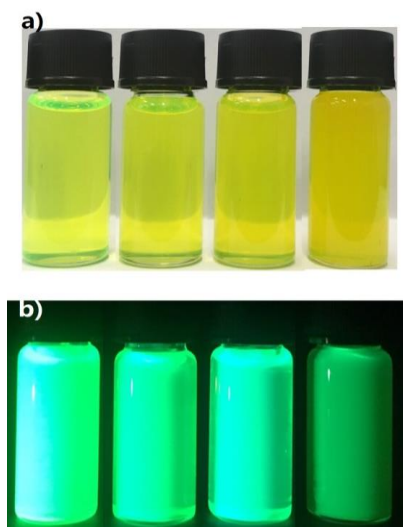


图 2.4 不同溶剂配比条件下制备的 $\text{CsPbBr}_3\text{QDs}$ 胶体溶液的实物图：a) 日光灯，b) 365nm 波长的紫外灯。从左到右依次表示 $n_{\text{配体}}:n_{\text{前驱体}}=15:1, 10:1, 5:1, 2:1$ 。

Fig 2.4 The photo of $\text{CsPbBr}_3\text{QDs}$ with different solvent ratios:

a) under daylight, b) under UV-light irradiation at 365nm.

From left to right : $n_{\text{ligands}}:n_{\text{precursor}}=15:1,10:1,5:1,2:1$.

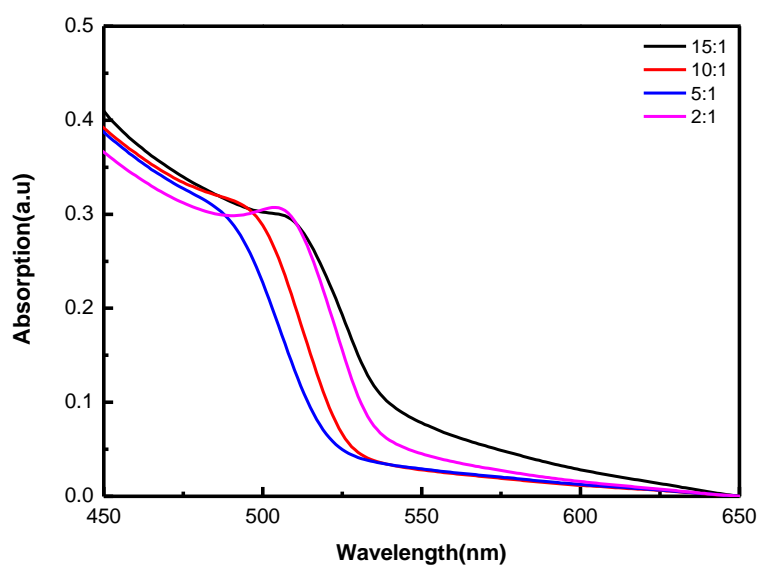


图 2.5 不同溶剂配比条件下制备的 $\text{CsPbBr}_3\text{QDs}$ 胶体溶液的紫外可见吸收光谱图。从左到右每条线依次表示： $n_{\text{配体}}:n_{\text{前驱体}}=5:1$ （蓝线），10:1（红线），2:1（紫线），15:1（黑线）。

Fig 2.5 Ultraviolet visible absorption spectra of $\text{CsPbBr}_3\text{QDs}$ with different solvent ratios . From left to right : $n_{\text{ligands}}:n_{\text{precursor}}=5:1$ (blue line) ,10:1(red line) ,2:1(purple line) ,15:1(black line).

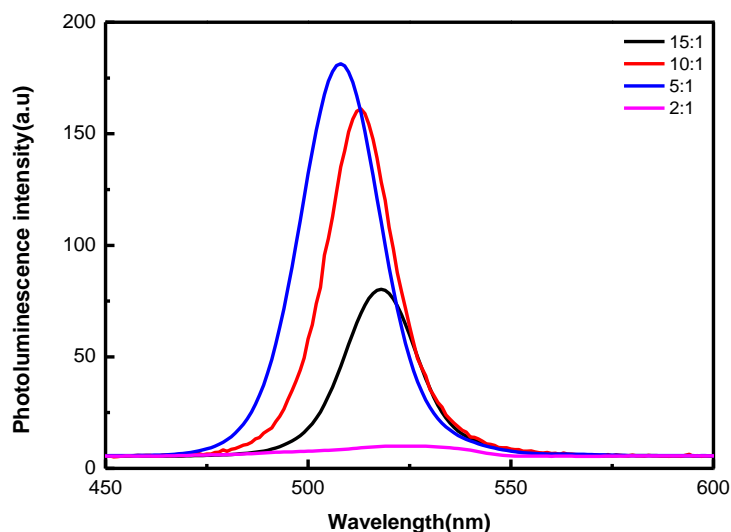


图 2.6 不同溶剂配比条件下制备的 CsPbBr₃QDs 胶体溶液的光致发光光谱图。从左到右每条线依次表示： $n_{\text{配体}}:n_{\text{前驱体}}=5:1$ （蓝线）， $10:1$ （红线）， $2:1$ （紫线）， $15:1$ （黑线）。

Fig 2.6 Photoluminescence emission spectra of CsPbBr₃QDs with different solvent ratios. From left to right : $n_{\text{ligands}}:n_{\text{precursor}}=5:1$ (blue line) , $10:1$ (red line) , $2:1$ (purple line) , $15:1$ (black line).

通过上述实验结果可得：配体在 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液的制备过程中是一个非常关键的实验参数。从一系列配体与前驱体摩尔比优化调节实验结果可以看出，当保护配体油胺、油酸与钙钛矿前驱体的摩尔比从 15:1 降至 5:1 时，所形成的 CsPbBr₃ 量子点尺寸逐渐减小；当保护配体与钙钛矿前驱体的摩尔比降至 2:1 时，由于前驱体溶液中保护配体的含量不足，导致配体无法实现 CsPbBr₃ 量子点小尺寸性的保护作用，故而使得反应初始阶段形成的小尺寸的钙钛矿量子点发生聚集，进一步形成尺寸更大的 CsPbBr₃ 钙钛矿晶体，即图 2.4 最右处显示的大量沉淀产生。在整个实验过程中，综合试剂的耗费情况，同时也要保证前驱体中极性溶剂（DMF）与非极性溶剂（甲苯）体积比不同的实验过程中能长效均相制备 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液，保证 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液在 60min 反应时间内保持澄清透明无沉淀产生，故而选择油胺、油酸和钙钛矿前驱体摩尔比为 10:1 时为最佳反应配比。

2.3.3 X-射线衍射表征

本课题均相制备得到的 CsPbBr₃ QDs 用 X-射线衍射（XRD）表征，探究其晶型结构。图 2.7 显示了前驱体中极性溶剂（DMF）与非极性溶剂（甲苯）的体积比为 1:20 条件下合成的 CsPbBr₃ QDs 的 XRD 谱图，强烈尖锐的峰显示 CsPbBr₃ 量子点是高度结晶的并且呈现单斜相钙钛矿结构。在 $2\theta=15.2, 21.5, 26.3, 30.4, 34.3, 37.7$ 和 43.7° 处均出现了特征衍射峰，分别对应衍射的 $\{-100\}, \{110\}, \{111\}, \{200\}$,

{-201}, {211}和{-202}晶面。XRD 图表明所有 XRD 峰均与单斜相 CsPbBr_3 (JCPDS no.18-0364) 一致, 并且没有观察到特征杂质峰, 这意味着制备的 CsPbBr_3 量子点为单斜相结构且具有较高的纯度。

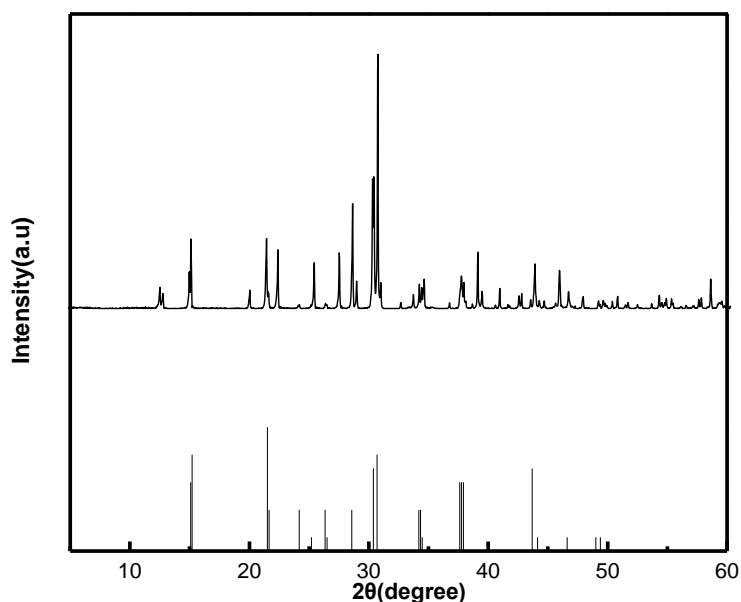


图 2.7 CsPbBr_3 量子点的 X-射线衍射图。

Fig 2.7 X-ray diffraction patterns of CsPbBr_3 perovskite quantum dots.

2.3.4 透射电子显微镜表征

通过透射电子显微镜以及高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 对均相制备所得 CsPbBr_3 量子点的微观形貌、尺寸大小进行表征, 并对所得数据进行粒径分布统计, 当前驱体与非极性溶剂体积比为 1:20 时, 如图 2.8a、图 2.8b 所示, 在本实验条件下所制备得到的全无机钙钛矿量子点没有发生团聚, 呈单分散性; 由高分辨率透射电子显微镜显示出 CsPbBr_3 量子点有单斜晶相, 其晶格条纹间距为 0.289nm, 几乎与 XRD 测得的 (200) 晶面一致, 这说明了所制备的 CsPbBr_3 量子点纳米材料有很好的结晶性。图 2.8c 为全无机钙钛矿量子点的粒径分布统计直方图, 结果显示油胺、油酸作为保护配体的 CsPbBr_3 量子点的尺寸集中于 6-13 nm 范围内, 其平均粒径为 $9 \pm 1.2\text{nm}$, 有较窄的粒径分布。实验证明本课题提出的均相制备 CsPbBr_3 量子点尺寸分布均匀, 结晶性良好。

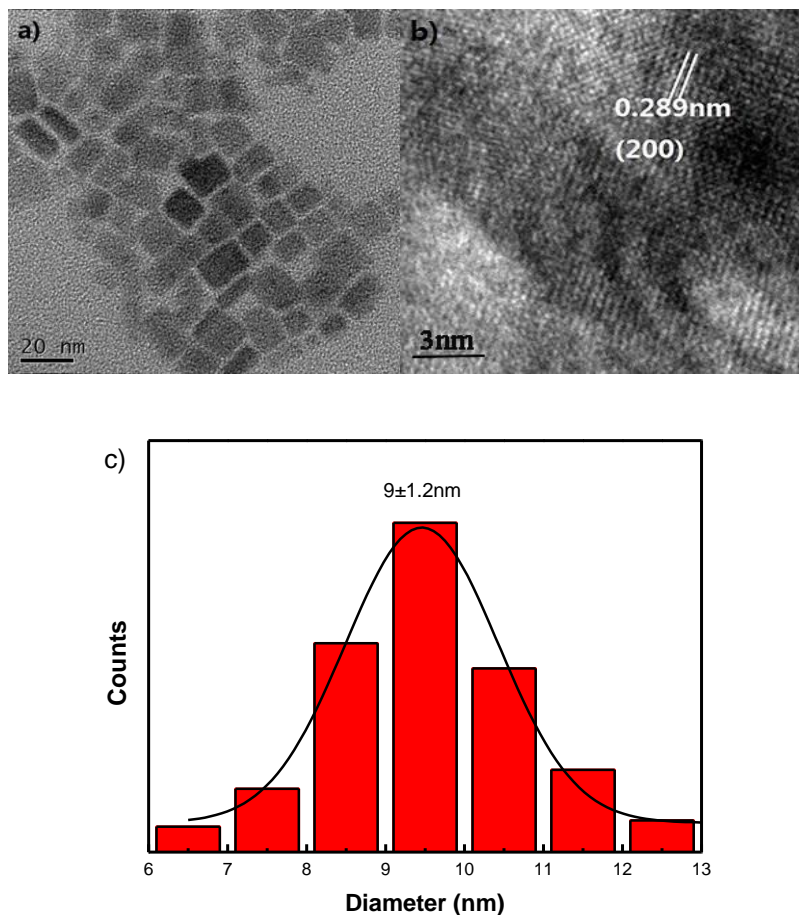
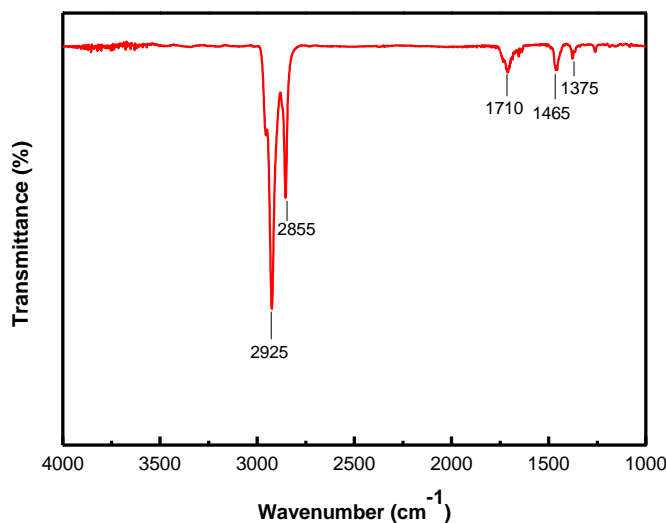


图 2.8 前驱体与非极性溶剂（甲苯）体积比为 1:20 时合成的 a) CsPbBr₃ 量子点透射电子显微镜图, b) 高分辨透射电子显微镜图, c) 粒径分布图。

Fig.2.8 The volume ratio of precursor to nonpolar solvent (toluene) was 1:20, a) TEM of CsPbBr₃ QDs, b) HR-TEM images of CsPbBr₃ QDs, c) Histogram of Particle Size Distribution of CsPbBr₃ QDs.

2.3.5 傅里叶变换红外吸收光谱表征

傅里叶变换红外光谱法是一种将红外光谱仪与计算机技术相结合的有机物分子分析鉴定方法。待测样品在干涉仪光路中吸收了某些频率的能量，使得干涉图强度曲线发生变化，这时通过傅里叶变换技术，将干涉图上每个频率转换成相应的光强度，进而得到整个红外波段的光谱图，通过光谱图中不能波数所出现的特征吸收峰来推断与之对应的特征官能团，进而得出被测物质的化学结构，此外，该表征方法还能够对待测物的同分异构体进行辨析，分析样品的纯度等。该实验选取前驱体中极性溶剂（DMF）与非极性溶剂（甲苯）的体积比为 1:20 条件下合成的 CsPbBr₃ 量子点进行红外光谱表征，其傅里叶变换红外吸收光谱如图 2.9 所示。

图 2.9 CsPbBr₃ 量子点的红外光谱图。Fig 2.9 The FT-IR spectrum of CsPbBr₃ QDs .

该实验条件下制备所得的 CsPbBr₃ 量子点所含官能团出峰位置如表 2.6 所示：

表 2.6 CsPbBr₃ 量子点的红外光谱图出峰位置对应化学键分析Table 2.6 The FT-IR spectrum of CsPbBr₃ QDs corresponding to chemical bond analysis

序号	波数 (cm ⁻¹)	振动类型
1	1375	C-H 的面内弯曲振动
2	1465	C-H 的面内弯曲振动
3	1710	C=O 的伸缩振动
4	2855	C-H 的对称伸缩振动
5	2925	C-H 的不对称伸缩振动

在 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液的制备过程中，采用油胺（OAm）、油酸（OA）作为封端配体，由红外吸收光谱图可以看出在 1465cm⁻¹ 和 1375cm⁻¹ 处有 C-H 键面内弯曲振动，2855cm⁻¹ 存在 C-H 键的对称伸缩振动，2925cm⁻¹ 处是 C-H 键的不对称伸缩振动；而在 1710cm⁻¹ 出现 C=O 键的伸缩振动，证明均相制备所获材料中仍存在油胺、油酸。FT-IR 光谱（图 2.9）证实了本课题提出的均相制备 CsPbBr₃ 量子点的确受到了封端配体油胺及油酸的强效保护，这些有机长链分子的存在使得具有离子型晶体结构的 CsPbBr₃ 量子点能够均匀地分散在非极性溶剂甲苯中。

2.4 小结

本章节主要介绍了一种简单的均相制备 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液的合成方法，该实验方法基于过饱和重结晶原理将 PbBr₂、CsBr 以及油胺、油酸配体的 DMF 混合溶液加入到非极性溶剂甲苯中均相制备得到 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液，整个反应过程无沉淀产生。经过一系列优化实验后，最终优化的试验参数为：反应温度为 25℃，保护配体油胺、油酸与前驱体的摩尔比为 10:1，反应体系中钙钛矿前驱体的摩尔浓度为 1mmol/L。从 TEM 表征结果可得，本实验方法制备得到的 CsPbBr₃ 量子点产物尺寸分布较为均匀；从 XRD 表征结果看，该合成方法制得的 CsPbBr₃ 量子点纳米材料具有良好的结晶度和分散性。通过紫外可见吸收光谱和光致发光光谱结果可以证明本课题提出的通过调节反应体系中钙钛矿前驱体中极性溶剂（DMF）和非极性溶剂（甲苯）的比例，能够得到颜色和发光呈规律性变化的 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液，且 CsPbBr₃ 量子点的紫外可见吸收峰和光致发光发射峰的出峰位置随着反应体系溶剂总极性的增大呈现出规律性的红移现象。从傅里叶变换红外光谱图中可以证实封端配体油胺、油酸能够有效保护均相制得的钙钛矿量子点纳米材料，使之在非极性溶剂中处于稳定的分散状态。整合实验结果可得本课题提出的均相制备 CsPbBr₃ 量子点的实验方法易于操作，实验过程中无需惰性气体保护、耗能低，所得 CsPbBr₃ 量子点产物具有强烈的光致发光性能，这为后续将其应用到荧光传感分析检测中提供了可靠依据。

3 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的制备与表征

3.1 引言

全无机钙钛矿纳米材料由于其优越的光电性质、大的吸收系数、高载流子迁移率、低再结合速率等优点在光电应用领域如：太阳能电池、LED、光电探测器、激光、光催化剂制造等方面存在巨大的应用价值。然而，由于全无机钙钛矿固有离子晶体性质、低形成能及内在不稳定性使其对水分、紫外光、热和有氧环境极度敏感，阻碍了它的商业应用。为了解决钙钛矿不稳定这一问题，近来，外壳涂层被认为是最直接和有效的方法。于是，各种高分子聚合物(如聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯乙烯)^[23-26]和无机氧化物(如二氧化硅、氧化铝)^[31-35]已经被用来封装全无机钙钛矿以提高其稳定性。然而，这些涂层材料大多是电绝缘体，由于电荷的提取和输送受到明显的限制，严重阻碍了其在光电器件或光催化中的进一步应用。

因此，研制一种电荷转移涂层材料，不仅提高了钙钛矿纳米晶体的稳定性，而且方便了钙钛矿纳米晶体的电荷收集，已成为迫切需要。据研究表明，SiO₂作为一种常见的无机材料，较许多有机材料而言，具有更好的机械强度和热稳定性，且对水分和温度有更好的阻隔性能，将其作为钙钛矿纳米材料的保护涂层，能够有效钝化钙钛矿表面陷阱，加速热载流子的释放由此提高辐射再结合能力，为提高钙钛矿纳米材料的稳定性、调整其光电性能开辟了新的途径，为进一步开发基于钙钛矿纳米晶体的应用奠定了基础。

本章节通过调节反应体系中催化剂氨水的含量及其组成成分，以一种简单的一锅煮法合成具有高稳定性、良好分散性的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料。该 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料是在一定的反应时间内、25℃室温下将含有 CsBr、PbBr₂、油酸(OA)、油胺(OAm)，N，N-二甲基甲酰胺 (DMF)的混合溶液快速注入到含有微量正硅酸甲酯(TMOS)的不良溶剂(甲苯)中，再快速注入适量的氨水溶液，由催化剂氨水促进硅前驱体的水解并快速缩合形成二氧化硅包无机溴化钙钛矿量子点纳米复合产物。在整个实验过程中，通过优化反应体系中氨水的含量及其组成成分，利用简单的一锅煮方法合成了具有较好分散性和良好稳定性的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料。随后，利用紫外-可见吸收光谱、光致发光光谱、傅里叶变换红外光谱、X-射线衍射、透射电子显微镜等多种检测技术对均相制备而成的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料进行表征，以探究该纳米复合材料的发光性能、微观形貌及稳定性。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂和仪器

实验中所用的试剂与仪器如表 3.1, 3.2, 3.3 所示。

①固体试剂:

表 3.1 固体试剂

Table 3.1 solid reagent

序号	试剂名称	分子式	试剂规格	生产厂家
1	溴化铅	PbBr_2	99.0%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
2	溴化铯	CsBr	99.5%	上海麦克林生化科技有限公司

②液体试剂:

表 3.2 液体试剂

Table 3.2 liquid reagent

序号	试剂名称	分子式	试剂规格	生产厂家
1	N, N-二甲基甲酰胺	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	99.5%	重庆川东化工(集团)有限公司
2	油胺	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$	99.0%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
3	油酸	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	95.0%	安耐吉化学
4	甲苯	C_7H_8	99.5%	重庆川东化工(集团)有限公司
5	氨水	$\text{NH}_3 \text{ H}_2\text{O}$	25-28%	重庆川东化工(集团)有限公司
6	乙醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99.5%	重庆川东化工(集团)有限公司
7	正硅酸四甲酯	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Si}$	98%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

③实验仪器:

表 3.3 实验仪器

Table 3.3 Laboratory apparatus

序号	仪器名称	仪器型号	生产厂家
1	电子分析天平	ES-60J	武汉阜新仪器有限公司
2	磁力搅拌器	85-2 恒温型	北京路达仪器有限公司
3	磁力搅拌恒温水浴锅	SZCL-3A	巩义市予华仪器有限公司
4	真空干燥箱	876-1	上海荣丰公司
5	纯水机	1T/H	苏州市嘉州净化设备有限公司
6	离心机	TGL-1G	上海安亭科学仪器制造厂
7	傅里叶变换红外光谱仪	IR-211	岛津（中国）有限公司
8	微型紫外-可见分光光度计	FLA6000	杭州晶准科技有限公司
9	荧光分光光度计	F97Pro	上海棱光技术有限公司
10	高效常规粉末 X 射线衍射仪	PANalytical X'Pert Powder	荷兰帕克公司
11	场发射透射电子显微镜	JEOL JEM 2100F	日本电子株式会社

3.2.2 CsPbBr₃ QD@SiO₂ 纳米复合材料的制备和优化

①CsPbBr₃ 前驱体制备

精确称取 0.047mmol PbBr₂，0.047mmol CsBr 固体粉末溶于 1mL DMF 中超声溶解；在剧烈搅拌下依次加入 0.15mmol OAm、0.32mmol OA 用以稳定上述溶液，待其搅拌均匀后得 CsPbBr₃ 量子点前驱体溶液。

②CsPbBr₃QD@SiO₂ 核壳纳米复合材料的制备

取 0.5mL 的前驱体溶液快速注入到剧烈搅拌的含 8μL （5.4mM）正硅酸甲酯（TMOS）的甲苯（10mL）中 30 秒后，向其中注入 3.5ul 2.8%的氨溶液，将搅拌速度放慢至 180r/min，保持搅拌 120min。反应停止后，将纳米复合材料的胶体溶液进行离心（15000rpm，10min），弃掉上清液，用甲苯冲洗沉淀两次后保留沉淀，将洗涤后的沉淀置于真空干燥箱中，保持 40℃恒温，5h 烘干沉淀，将所得固体粉末封装贴标签备用。

1) 氨水含量及组成成分的优化

精确称取 0.047mmol PbBr₂，0.047mmol CsBr 固体粉末溶于 1mL DMF 中超声溶解；在剧烈搅拌下依次加入 0.15mmol OAm、0.32mmol OA 用以稳定上述溶液，待其搅拌均匀后得 CsPbBr₃ 量子点前驱体溶液。

反应体系中不同含量、不同组成成分的氨水，具体加入量如表 3.4 所示：

表 3.4 氨水含量及成分的优化实验

Table 3.4 Experimental study on optimization design of different ammonia content and composition

实验组	(2.8%) 氨水含量	氨水溶剂成分
1	0	---
2	3.5ul	50% 去离子水+50% 乙醇
3	7.0ul	50% 去离子水+50% 乙醇
4	10.5ul	50% 去离子水+50% 乙醇

取 0.5mL 的前驱体溶液快速注入到剧烈搅拌的含 8 μ L (5.4mM) 正硅酸甲酯 (TMOS) 的甲苯 (10mL) 中 (四组实验) 30 秒后，向其中注入不同含量、不同组成成分的氨溶液，将搅拌速度放慢至 180r/min，保持搅拌 120min。反应停止后，将四组反应溶液进行离心 (15000rpm, 10min)，弃掉上清液，用甲苯冲洗沉淀两次后保留沉淀，将洗涤后的沉淀置于真空干燥箱中，保持 40 $^{\circ}$ C 恒温，5h 烘干沉淀，将所得固体粉末封装贴标签备用。

2) 反应进程监测

①CsPbBr₃ 前驱体制备

精确称取 0.047mmol PbBr₂，0.047mmol CsBr 固体粉末溶于 1mL DMF 中超声溶解；在剧烈搅拌下依次加入 0.15mmol OAm、0.32mmol OA 用以稳定上述溶液，待其搅拌均匀后得 CsPbBr₃ 量子点前驱体溶液。

②CsPbBr₃QD@SiO₂ 核壳纳米复合材料的制备

取 0.5mL 上述前驱体快速注入到剧烈搅拌的含 8 μ L 正硅酸甲酯 (TMOS) 的甲苯 (10mL) 中。30 秒后，向混合体系中快速注入 3.5uL 2.8% 的氨溶液 (反应体系中氨溶液浓度为 0.5mmol/L)，将搅拌速度放慢至 180r/min，分别在反应进行到 5min、30min、60min、120min 时，对反应溶液进行光致发光光谱、紫外可见吸收光谱测试，反应停止后，将剩余反应溶液保留用作 TEM 表征。

上述实验操作均在室温大气条件下完成，无需惰性气体保护。

3.2.3 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的表征

① 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis)

取 2mL 刚制备好的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料胶体溶液置于石英比色皿中，用微型紫外-可见分光光度计检测其吸收光谱图，波长范围为 400-760nm。

② 光致发光光谱 (PL)

取 2mL 刚制备好的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料胶体溶液置于石英比色皿中, 本实验采用固定波长为 365nm 的激发光对 CsPbBr₃QD@SiO₂ 胶体溶液进行激发, 表征所用仪器及参数为: F97Pro 荧光分光光度计, 狭缝宽度为 2nm, 电压为 650V。

③ 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)

取 5mg CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料粉末用于红外表征。表征所用仪器及参数为: 岛津公司 IR-211 型 FTIR, 波数 500-4000cm⁻¹, 分辨率是 2.0, 扫描次数是 20。

④ X-射线衍射 (XRD)

将 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料粉末用荷兰公司的 PANalytical X'Pert Powder 型 X 射线发生器进行测试。

⑤ 透射电子显微镜 (TEM)

取 1mL 刚制备好的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料胶体溶液作为测试样品, 用 JEOL JEM 2100F 型场发射透射电子显微镜进行表征。

3.3 结果与讨论

3.3.1 氨水含量及成分的优化

本组实验固定制备过程中的前驱体浓度、表面活性剂油胺、油酸配比、反应温度等实验条件, 通过改变催化剂氨溶液在反应体系中的含量和组成成分, 来探究其对产物 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料尺寸大小的影响及产物发光性能的影响。由于不同尺寸的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料在光致发光光谱中的发射峰位置以及在紫外可见吸收光谱中吸收峰的位置存在一定的区别, 故本实验利用光致发光光谱中发射峰位置和紫外可见吸收光谱中吸收峰位置来共同评价该制备方法合成的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的尺寸均匀性及光致发光性质。

在紫外-可见光照射下, CsPbBr₃ 量子点的价带电子发生跃迁, 于可见光下捕获电子, 在 400-800nm 波长范围内有吸收。二氧化硅是无色透明物质, 对钙钛矿量子点的紫外吸收影响可忽略不计。图 3.1 是本课题提出的实验条件下调节反应体系中氨溶液含量和氨水溶剂成分所制得的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的实物图, 图 3.2、图 3.3 显示了反应体系中产物的紫外可见吸收光谱以及在 365 nm 激发波长下的光致发光光谱。

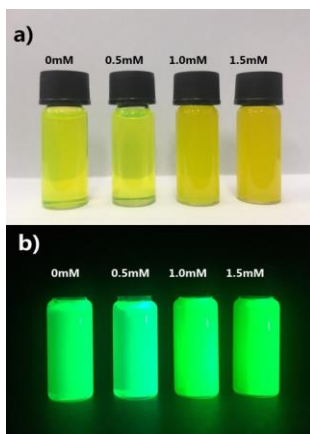


图 3.1 不同氨水含量及氨水溶剂成分条件下制备的 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料胶体溶液的实物图 a) 日光灯, b) 365nm 波长的紫外灯。从左到右依次表示:

$C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0\text{mM}, 0.5\text{mM}, 1.0\text{mM}, 1.5\text{mM}$ 。

Fig 3.1 The photo of $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ nanocomposite colloidal solution with different ammonia contents and composition: a) under daylight, b) under UV-light irradiation at 365nm.

From left to right: $C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0\text{mM}, 0.5\text{mM}, 1.0\text{mM}, 1.5\text{mM}$.

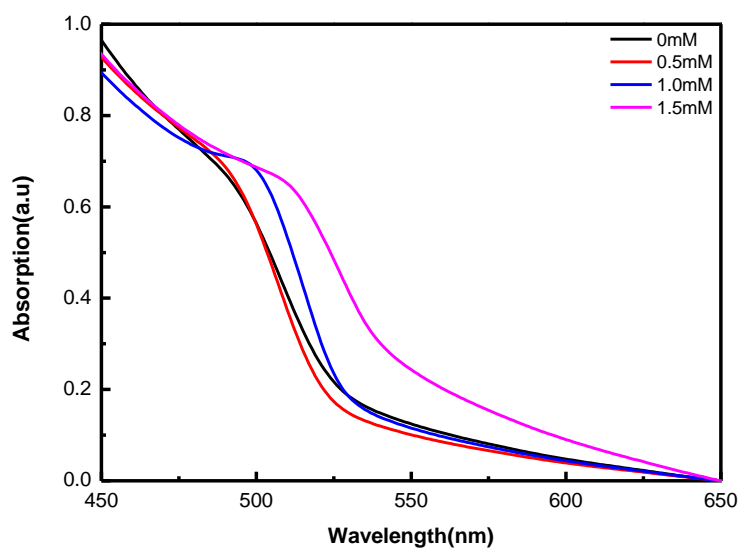


图 3.2 不同氨水含量及氨水溶剂成分条件下制备的 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料胶体溶液的紫外可见吸收光谱图。每条线分别表示: $C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0\text{mM}$ (黑线), 0.5mM (红线), 1.0mM (蓝线), 1.5mM (紫线)。

Fig 3.2 Ultraviolet visible absorption spectra of $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ nanocomposite colloidal solution prepared under different ammonia content and solvent composition conditions. Each line represents:

$C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0\text{mM}$ (black line), 0.5mM (red line), 1.0mM (blue line), 1.5mM (purple line).

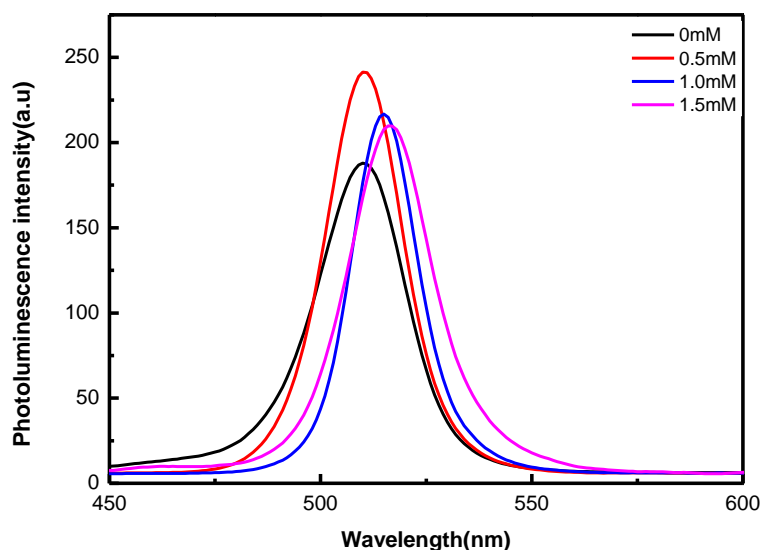


图 3.3 不同氨水含量及氨水溶剂成分条件下制备的 CsPbBr₃ QD@SiO₂ 纳米复合材料胶体溶液的光致发光光谱图。每条线分别表示： $C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}=0\text{mM}$ （黑线）， 0.5mM （红线）， 1.0mM （蓝线）， 1.5mM （紫线）。

Fig 3.3 Photoluminescence spectra of CsPbBr₃ QD@SiO₂ nanocomposite colloidal solution prepared under different ammonia content and solvent composition conditions. Each line represents:

$C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}=0\text{mM}$ (black line), 0.5mM (red line), 1.0mM (blue line), 1.5mM (purple line).

实验结果显示，在反应体系中随着氨溶液含量的增加，所得产物的尺寸逐渐增大，该现象归因于反应中用到的低浓度的氨水溶液是由极性溶剂水和乙醇对 28% 的氨水原液进行稀释的，当水和乙醇的含量增多，反应体系的极性增强，此时反应体系中的油胺、油酸含量有限使得对 CsPbBr₃ 量子点的保护力度不够，固然会引起初始阶段形成的 CsPbBr₃ 量子点发生团聚进而形成更大尺寸的钙钛矿材料，这一点可以从紫外可见吸收光谱和光致发光光谱中紫外吸收峰和光致发光发射峰的位置发生明显红移得以证明。

此外，反应体系中溶剂极性的改变对 CsPbBr₃ 量子点胶体溶液的发光和颜色也产生了明显的影响，从实物图可以看出，反应体系中溶剂极性增加，二氧化硅包无机溴化钙钛矿量子点的胶体溶液颜色由亮黄绿色澄清透明逐渐变为浑浊橙色不透明且有大尺寸沉淀产生。在没有添加氨溶液时，钙钛矿仍然在形成，且与反应体系中含有 0.5mmol/L 氨溶液时的紫外可见吸收光谱、光致发光光谱出峰位置近乎相同，但是从光致发光光谱图中可以观察到当反应体系中含有 0.5mmol/L 氨溶液时的半峰高宽比未添加氨溶液时的半峰高宽窄，说明加入氨溶液促进 TMOS 快速水解，形成二氧化硅对 CsPbBr₃ 量子点的生长可能存在限制作用，从而形成粒径

更加均匀的 CsPbBr_3 量子点；与此同时，氨溶液能够使 TMOS 快速水解缩合形成二氧化硅，包覆了二氧化硅后的无机溴化钙钛矿量子点光致发光强度明显增强，这是由于包覆壳层之后改变了量子点的表面状态，减少了无辐射跃迁的可能，导致表面缺陷俘获的电子数量减少，从而使得全无机钙钛矿量子点的荧光增强。综上所述，本课题提出的通过调节氨溶液含量和组成成分所制得的 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料胶体溶液的合成方法可行性高，操作简便，易于投入到大批量制备中。

本实验在确定制备过程中的最优氨水含量和组成成分后，测定了当反应体系中氨水浓度为 0.5mmol/L 、氨水溶剂成分为 50% 乙醇+50% 去离子水时对应反应条件下制备的 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料的 TEM 图和 HRTEM 图。如图 3.4a、b，从 TEM 图中能够看到颜色较深的部分为 CsPbBr_3QD ，其受到颜色较浅的 SiO_2 壳层的保护，形成了球形形貌的核壳纳米复合材料；在高分辨率透射电镜（HRTEM）下可以观察到 0.412 nm 的晶格间距，表明二氧化硅的包覆并没有影响到全无机钙钛矿量子点的良好结晶性质，从 3.4c 可得 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料的粒径分布比较均匀，其平均直径为 $22\pm 1.1\text{ nm}$ 。

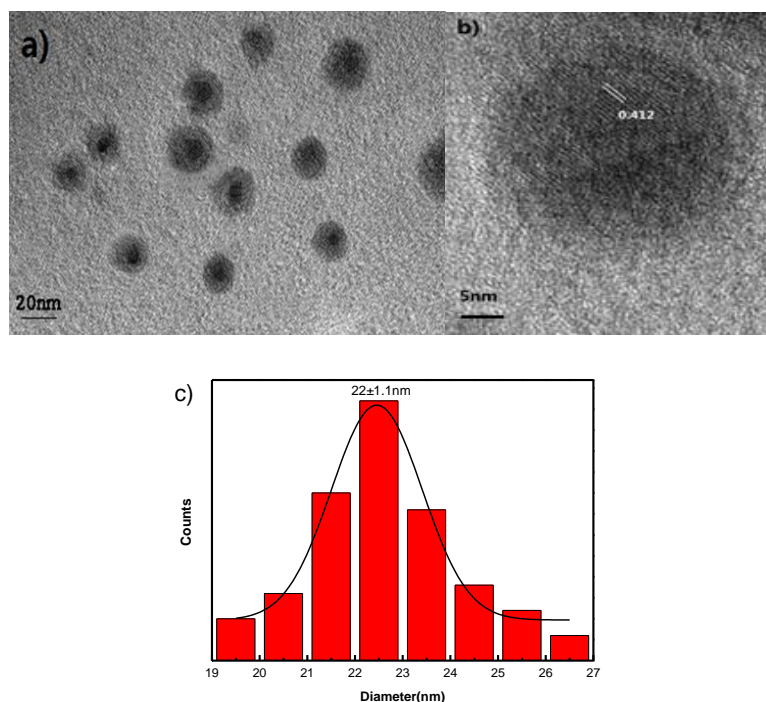


Fig 3.4 a) $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料的 TEM 图， b) $\text{CsPbBr}_3\text{QDs@SiO}_2$ 纳米复合材料的 HRTEM 图， c) $\text{CsPbBr}_3\text{QDs@SiO}_2$ 纳米复合材料的粒径分布图。

Fig 3.4 a) TEM image of synthesized $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ nanocomposites, b) HRTEM image of a single $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ nanocomposites, c) Histogram of Particle Size Distribution of $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ nanocomposites.

3.3.2 反应进程监测

通过紫外可见光谱、光致发光光谱对整个反应过程进行监测，当前驱体中极性溶剂(DMF)与非极性溶剂(甲苯)体积比为 1:20 时，反应 5min、30min、60min、120min 所对应的反应混合液实物图如图 3.5a、图 3.5b 所示，a 的拍摄条件是普通自然光下，b 是波长为 365nm 的紫外灯下，从图 3.5 可直观看到在本实验条件下制备得到的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料没有发生团聚，整个反应过程该反应体系都未出现浑浊状，说明该方法下制备的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料尺寸可控。图 3.6 的紫外可见光谱图、图 3.7 的光致发光光谱图中均可得到整个反应进程中，CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的紫外吸收峰最大波长、光致发光发射峰最大波长的变化范围在 2 个纳米以内，由此可推测在适量催化剂氨水的作用下，四甲氧基硅烷(TMOS)快速水解、缩合生成二氧化硅对反应体系中形成的 CsPbBr₃量子点进行有效包覆保护，使得钙钛矿量子点几乎未受到碱性催化剂氨水溶液的影响，未出现明显分解或者团聚，复合纳米材料的形成过程中全无机溴化物钙钛矿量子点的尺寸没有发生明显变化，进一步说明利用本章节提出的简单的一锅煮法均相制备出的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料，其尺寸可控、分散性较好且具有一定的稳定性。

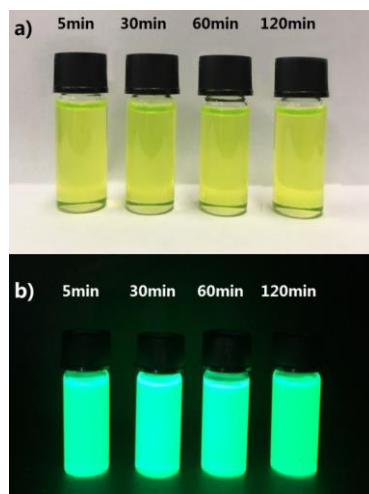


图 3.5 不同反应时间所对应的实物图：a)自然光， b)365nm 紫外灯。反应时间从左到右反应时间依次为 5min， 30min， 60min， 120min。

Fig.3.5 The corresponding physical pictures of different reaction times : a)day light, b)UV light at 365nm . The reaction time from left to right was 5min, 30min, 60min, 120min, respectively.

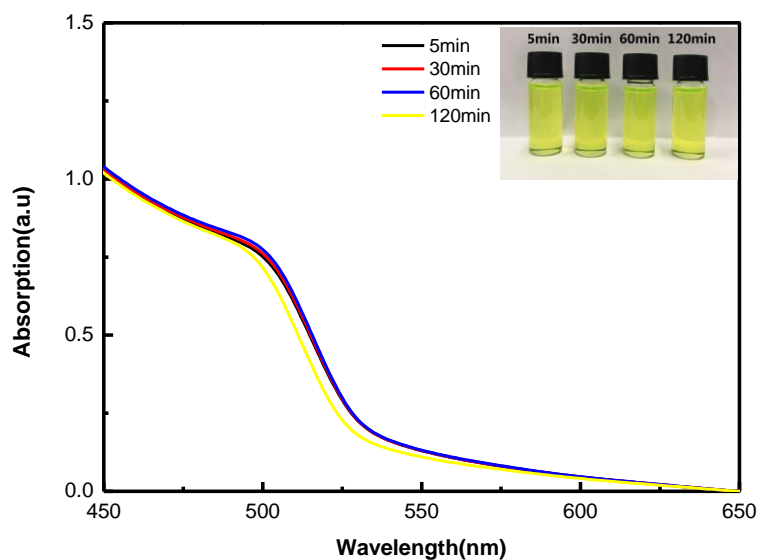


Fig.3.6 不同反应时间对应的紫外可见光谱图。每条线对应的反应时间依次为 5min（黑线），30min（红线），60min（蓝线），120min（黄线）。

Fig.3.6 The corresponding UV-Vis spectra of different reaction times. The corresponding reaction time of each line is: 5min(black line),30min(red line),60min(blue line),120min(yellow line).

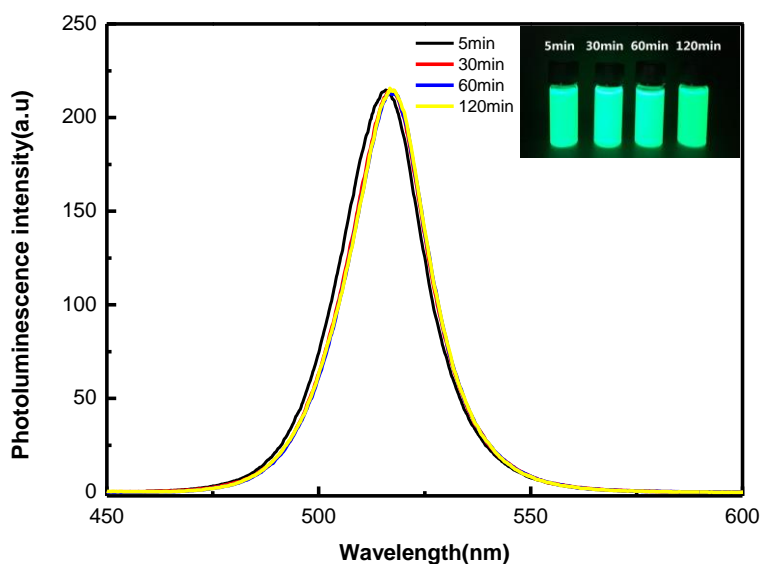


图 3.7 不同反应时间对应的光致发光光谱图。每条线对应的反应时间依次为 5min（黑线），30min（红线），60min（蓝线），120min（黄线）。

Fig.3.7 The corresponding photoluminescence spectra of different reaction times. The corresponding reaction time of each line is: 5min(black line),30min(red line),60min(blue line),120min(yellow line).

3.3.3 X-射线衍射表征

为探究 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的晶体结构，将烘干的纳米复合材料粉末用 X-射线衍射 (XRD) 进行了表征。图 3.8 显示了前驱体与非极性溶剂 (甲苯) 体积比为 1:20 条件下反应 120min 制备所得的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的 XRD 谱图，强烈尖锐的特征峰显示 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料结晶度较好并且呈现出立方晶相钙钛矿结构。在 $2\theta = 15.2, 21.6, 26.5, 30.6, 34.4, 37.8$ 和 43.9° 处均出现了特征衍射峰，分别对应衍射的 {100}, {110}, {111}, {200}, {210}, {211} 和 {220} 晶面。由于反应过程中所形成的二氧化硅呈无定形态，故在 XRD 图中不能观察到全无机溴化物钙钛矿量子点晶体结构的特殊变化。XRD 图的结果表明所有 XRD 峰均与立方晶相的 CsPbBr₃ (JCPDS no.54-0752) 一致，并且没有观察到特征杂质峰，这意味着该方法下制备的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料中 CsPbBr₃ 为立方晶相结构且具有良好的纯度，此外，SiO₂ 的包裹并未影响到钙钛矿量子点的晶体结构。

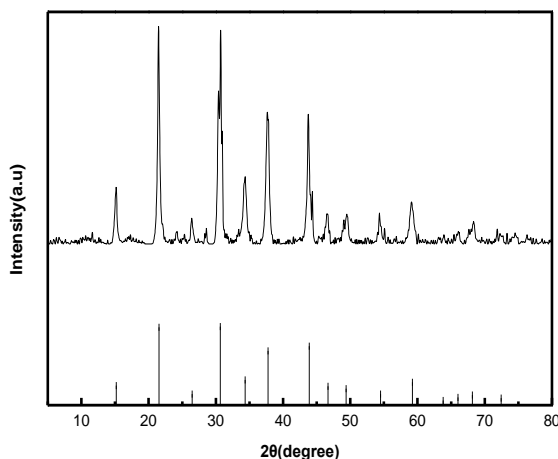


图 3.8 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的 X-射线衍射图。

Fig 3.8 X-ray diffraction patterns of CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposites.

3.3.4 傅里叶变换红外吸收光谱表征

当红外光照射待测有机物分子时，该物质化学结构中的官能团或化学键的振动频率与红外光源的频率保持一致，且发生振动吸收，红外吸收频率因官能团或化学键的不同而不同，这在红外光谱上表现为吸收峰的出峰位置有所不同。根据红外吸收峰的出峰位置能够获得待测物的相关信息，有助于推断其化学结构，CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的红外吸收光谱如图 3.9 所示。硅的存在可以通过 1080 cm^{-1} 和 790 cm^{-1} 处的尖锐的特征峰得以验证，这分别是由 Si-O-Si 键的反

对称伸缩振动和 Si-O 的对称伸缩振动引起的。C-H 键在 2921 cm^{-1} 处的不对称振动、 2851 cm^{-1} 处的对称伸缩振动以及在 1464 cm^{-1} 反对称变形振动，与 3006 cm^{-1} 处出现的=CH 伸缩振动现象相结合，可证明该纳米复合材料受到配体油酸（OA）的保护。在 1533 cm^{-1} 处出现的吸收峰来源于油胺（OAm）中的 N-H 键的弯曲振动、 3131 cm^{-1} 处出现的吸收峰来源于油胺（OAm）中的 N-H 键的伸缩振动,由此再次证明产物受到油胺（OAm）的保护。 1651 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动的吸收峰，说明油酸（OA）也能够保护该纳米复合材料。

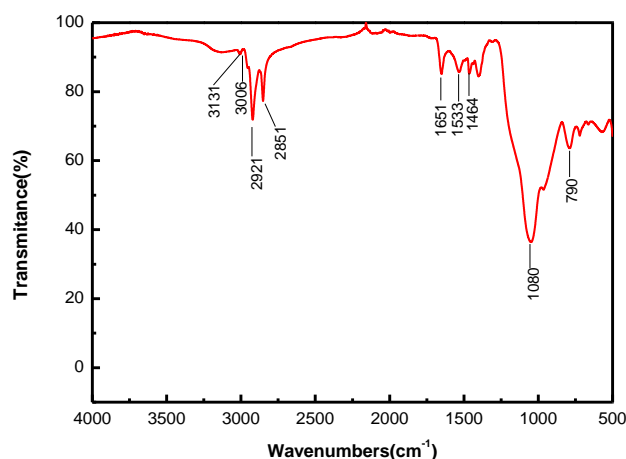


图 3.9 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的红外光谱图。

Fig 3.9The FI-IR spectrum of CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposites.

表 3.6 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的红外光谱图出峰位置对应化学键分析

Table 3.6 The FI-IR spectrum of CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposites corresponding to chemical bond analysis

序号	波数 (cm^{-1})	振动类型
1	3131	N-H 的伸缩振动
2	3006	=CH 的伸缩振动
3	2921	C-H 的反对称伸缩振动
4	2851	C-H 的对称伸缩振动
5	1651	C=O 的伸缩振动
6	1533	N-H 的变形振动
7	1464	C-H 的面内弯曲振动
8	1080	Si-O-Si 的反对称伸缩振动
9	790	Si-O 的对称伸缩振动

3.3.5 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的稳定性

上述实验结果证实了 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料具有强烈的荧光发射，且具有好的分散性，但是，现阶段钙钛矿纳米材料的不稳定性阻止了它的进一步应用，为了验证本实验方法制备的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料具有高稳定性，接下来采取了相关实验进一步证明了该纳米复合材料的稳定性。

① 耐湿性测试

为了证明钙钛矿量子点包硅前后稳定性的变化，将刚制备好的 CsPbBr₃ 量子点粉末和 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料粉末进行 XRD 测试，CsPbBr₃ 量子点的制备方法同 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料，除了不加四甲氧基硅烷（TMOS）。随后，在相对湿度为 75%，温度为 25℃ 的恒温烘箱中，分别放入 5mg 纯 CsPbBr₃ 量子点粉末和 5mg CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料粉末，维持该反应环境，分别在存放 0 天、7 天后对两种材料进行 XRD 测试。

如图 3.10a、b 显示，刚制备好的两种样品的 XRD 图均可验证 CsPbBr₃ 量子点呈现出立方晶相，与（JCPDS no.54-0752）比色卡一致。在 RH=75%，环境温度 25℃ 条件下存放七天后，无二氧化硅涂层保护的 CsPbBr₃ 量子点粉末的稳定性很差，如图 3.10 a 其 XRD 信号几乎消失，说明裸露的钙钛矿量子点无法忍受环境湿度已经发生大量分解。相比之下，CsPbBr₃@SiO₂ 纳米复合材料表现出良好的稳定性。如图 3.10 b 所示，相同存放条件下该材料的 XRD 图谱无明显变化，说明二氧化硅成功包覆在全无机溴化物钙钛矿量子点表面，由于二氧化硅的存在，大大提高了纯 CsPbBr₃ 量子点的稳定性。

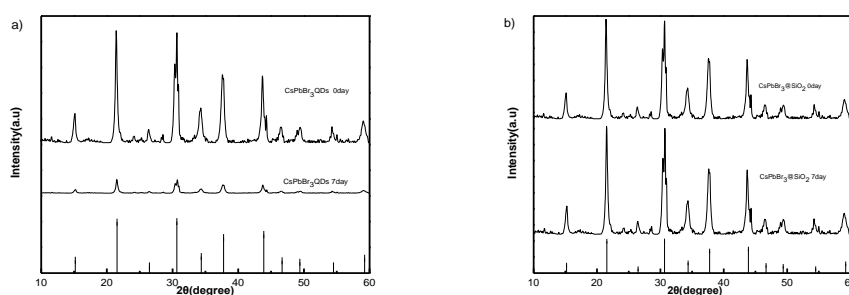


图 3.10 a)CsPbBr₃ 量子点， b)CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料。图中从上到下分别表示两种物质在湿度为 75%，温度为 25℃ 条件下放置 0 天的 XRD，7 天的 XRD，标准卡对应的特征峰出峰位置。

Fig3.10 XRD patterns showing the stability of a) CsPbBr₃ QDs, b) CsPbBr₃@SiO₂ nanocomposites.

From top to bottom, the figure shows the XRD of the two substances at a humidity of 75% and a temperature of 25 °C for 0 day, 7 days of XRD, and the peak position of the characteristic peak corresponding to the standard card.

② 稳定性测试

在水浴温度为 25℃ 条件下, 将 4mg CsPbBr_3 量子点粉末置于 2mL 去离子水中。同样的, 将 4mg $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料粉末置于另外一份 2mL 去离子水中。由于保护配体油胺、油酸的存在, 使得两份材料不能直接在去离子水中分散。图 3.11 为普通光源照射下两种材料在超声 0min、1min、60min 所对应的实物图, 图 3.11a 是纯 CsPbBr_3 量子点在水中的情况, 图 3.11b 是 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料在水中的情况。将两种材料的水溶液进行超声处理, 它们在超声 60min 以内的荧光变化如图 3.12 所示, 图 3.12 a) 可直接观察到 CsPbBr_3 量子点的发光强度随着超声的进行逐渐减弱, 在超声 30min 后其荧光近乎消失。相比之下, $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料显示出极高的稳定性; 如图 3.12 b) 所示, 其荧光强度在超声处理进行了 30min 仍然与超声前几乎保持一致。这种显著提高的稳定性是来源于 SiO_2 涂层的保护, 它可以防止水对全无机钙钛矿量子点的分解, 直到超声 60min 后, $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料仍保持着一定的荧光强度。图 3.13 是两种材料在 60min 中以内光致发光强度的变化率图。结合实物图和光致发光变化图的实验结果, 能够进一步说明通过调节氨水含量和氨水组成成分来有效促进 TMOS 水解生成二氧化硅保护全无机溴化物钙钛矿量子点的实验方法有效提高了纯 CsPbBr_3 量子点的稳定性, 有利于将其应用到荧光传感分析中。

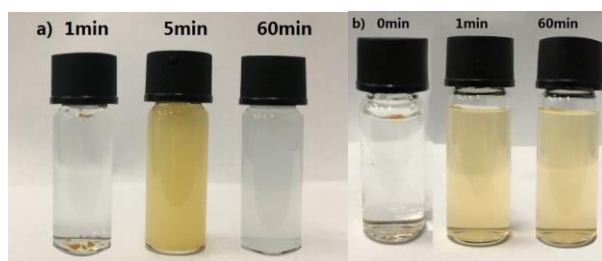
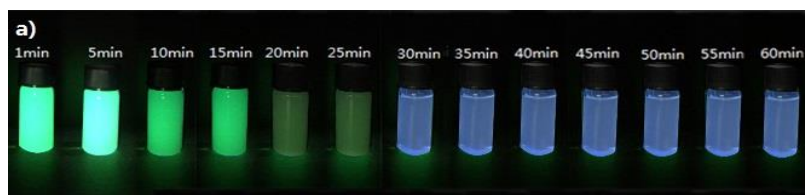


图 3.11 普通光源照射下两种材料分散在水中超声 0min, 1min, 60min 所对应的实物图 a) 纯 CsPbBr_3 量子点, b) $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料。

Fig 3.11 The photo of two materials dispersed in water under the irradiation of ordinary light after ultrasound treatment for 0min, 1min, 60min a) pure CsPbBr_3 quantum dots, a) $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ nanocomposites.



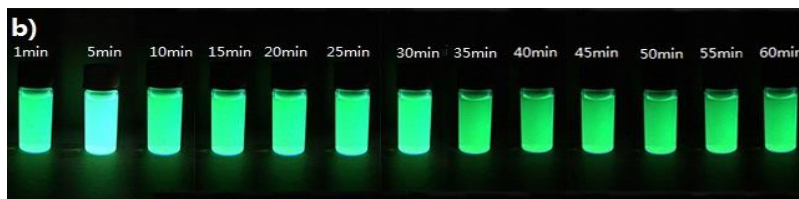


图 3.12 两种材料在超声处理 60min 内的 365nm 紫外灯下的实物图。a) 纯 CsPbBr₃ 量子点, b) CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料。

Fig 3.12 The fluorescence photo of the two materials processed by ultrasound for 60 min. a) pure CsPbBr₃ quantum dots, b) CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposites.

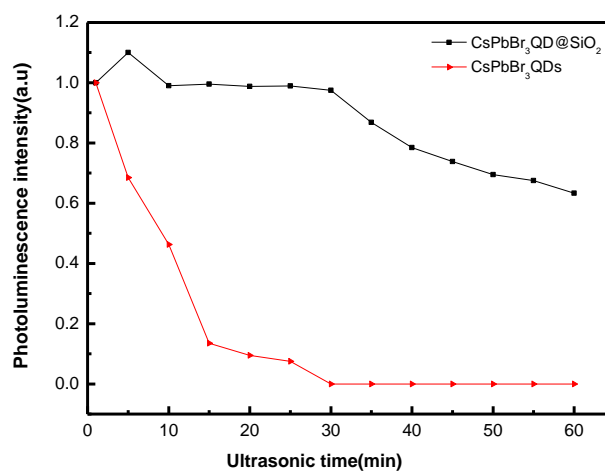


图 3.13 纯 CsPbBr₃QDs, CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料在超声处理 60min 以内的荧光强度变化。黑线表示 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料荧光强度变化, 红线表示纯 CsPbBr₃QDs。

Fig 3.13 The fluorescence intensity of pure CsPbBr₃QDs, CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposites changed within 60min under ultrasonic treatment. The black line represents the fluorescence intensity change of CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposites, and the red line represents pure CsPbBr₃QDs.

通过上述两个稳定性测试实验, 可以得出 CsPbBr₃ 量子点在包覆了 SiO₂ 之后, 其稳定性得到了有效提升。这是由于包覆壳层之后, 量子点的表面状态发生了改变, 一方面体现在量子点的表面变得平滑, 另一方面由于其表面悬空键及不饱和键的减少或者去除; 从而降低了无辐射跃迁的可能性, 导致表面缺陷俘获的电子数量有所下降, 使得材料的发光性能有所增强。

3.4 小结

综上所述, 本章通过简单的一锅煮合成方法, 均相制备得到具有优异发光性能、环境稳定性明显增强的、有较好分散性的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料。

研究发现, 通过优化反应体系中氨水溶液的浓度和调整低浓度氨水溶液中溶剂组成成分, 将大浓度的氨水用乙醇和去离子水的混合液进行稀释, 在乙醇的极性小于水的极性的基础上, 改善氨溶液的极性进而在一定程度上控制 CsPbBr_3 量子点的分解速度; 与此同时, 硅前驱体正硅酸四甲酯 (TMOS) 在氨溶液的促进作用下经过水解、快速缩合形成了 SiO_2 壳层, 成功包覆在由油胺、油酸作为保护配体的 CsPbBr_3 量子点表面。由于钙钛矿量子点受到二氧化硅包覆层的有效保护, 本文所制备的全无机钙钛矿纳米复合材料在长期的空气储存条件下以及将材料分散在去离子水中进行超声处理, 也都表现出了良好的稳定性。本章节提出的材料制备方法易于操作, 实验过程中无需惰性气体保护、耗能低, 制备所得无机卤化钙钛矿纳米复合材料稳定性得到有效提升, 这为后续将其应用到荧光传感分析检测中提供了可靠依据。

4 基于 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料的荧光传感分析

4.1 引言

硝基芳香类化合物 2,4,6-三硝基苯酚/苦味酸 (TNP/PA)、二硝基苯酚 (DNP)、对硝基苯酚 (PNP)、三硝基甲苯 (TNT) 等是危害性极强的爆炸物的主要成分, 这些爆炸物对人身安全造成了严重威胁。这些化合物当中, 酚类化合物由于其生物持久性、固有毒性等特性严重污染了土壤、水质和植物性食物, 这对野生动物和人类健康也都存在着不可忽视的影响。虽然如此, 它们仍然是火箭制造、分析类试剂、胶片乳化剂等方面不可或缺的组成材料。随着爆炸物种类和使用范围的扩大, 对爆炸物分子进行检测的要求也随之高涨。现阶段, 已有红外吸收光谱、表面增强拉曼光谱、X 射线成像^[98-102]等方法用于爆炸物检测和定量分析, 但是, 这些检测技术耗时长, 价格昂贵, 操作复杂, 故而受限于实际应用。相比之下, 光致发光光谱检测方法操作便捷、对检测分子的响应时间快速、有较高灵敏度等优点, 使其在众多检测方法中脱颖而出。由于上述一系列硝基芳香类化合物的化学结构中存在强吸电子基团-NO₂, 它能够使具有光致发光性质的荧光基团快速发生荧光猝灭, 因此, 开发一种基于光致发光技术的检测手段是非常有必要的。

上一章节已成功制备出 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料, 并证实 CsPbBr₃ 量子点在被 SiO₂ 包覆后, 其整体稳定性得到了显著提升。本章节将基于 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料设计一种灵敏、操作便捷的荧光传感分析方法, 用于检测硝基芳香类爆炸物分子。将 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料粉末分散于沸点较低的苯溶剂中, 通过离心浇铸法得到均匀的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜基底, 取出基底, 快速干燥, 往薄膜上逐层滴加低浓度的硝基芳香类爆炸物溶液, 采用光致发光光谱对 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜基底的荧光猝灭程度进行检测。由实验结果可得 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜的绿色荧光随着爆炸物溶液含量的增加逐渐猝灭, 随着爆炸物三硝基苯酚 (TNP)、对硝基苯酚 (PNP) 及与之结构类似的苯酚 (BP) 溶液含量的增大, CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜的荧光猝灭程度也随即增强, 上述三种检测物质的含量与 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜的荧光强度成反比关系。将 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜作为硝基芳香类爆炸物分子的检测, 测试该方法的最低检测限、精密度与准确度以及干扰物质等对检测结果的影响, 进一步探究 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜对三硝基苯酚 (TNP) 的定性、定量分析应用, 验证本实验分析方法对 2,4,6-三硝基苯酚 TNP、对硝基苯酚 PNP、苯酚 BP 检测的可行性。

4.2 实验部分

4.2.1 试剂与仪器

实验中所用的试剂与仪器如表 4.1, 4.2, 4.3 所示。

①固体试剂:

表 4.1 固体试剂

Table 4.1 solid reagent

序号	试剂名称	分子式	试剂规格	生产厂家
1	溴化铅	PbBr_2	99.0%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
2	溴化铯	CsBr	99.5%	上海麦克林生化科技有限公司
3	三硝基苯酚	$\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_3)_2$	分析纯	成都科龙化工试剂厂
4	对硝基苯酚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	分析纯	成都科龙化工试剂厂
5	苯酚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	分析纯	成都科龙化工试剂厂
6	硝酸铵	NH_4NO_3	99.0%	大连亿德瑞生物技术有限公司
7	硝酸钾	KNO_3	99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

②液体试剂:

表 4.2 液体试剂

Table 4.2 liquid reagent

序号	试剂名称	分子式	试剂规格	生产厂家
1	N, N-二甲基甲酰胺	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	99.5%	重庆川东化工(集团)有限公司
2	油胺	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$	99.0%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
3	油酸	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	99.0%	安耐吉化学
4	甲苯	C_7H_8	99.5%	重庆川东化工(集团)有限公司
5	苯	C_6H_6	99.5%	重庆川东化工(集团)有限公司
6	乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	99.5%	重庆川东化工(集团)有限公司

③实验仪器:

表 4.3 实验仪器

Table 4.3 Laboratory apparatus

序号	仪器名称	仪器型号	生产厂家
1	电子分析天平	ES-60J	武汉阜新仪器有限公司
2	磁力搅拌器	85-2 恒温型	北京路达仪器有限公司
3	磁力搅拌恒温水浴锅	SZCL-3A	巩义市予华仪器有限公司
4	真空干燥箱	876-1	上海荣丰公司
5	纯水机	1T/H	苏州市嘉州净化设备有限公司
6	离心机	TGL-1G	上海安亭科学仪器制造厂
7	荧光分光光度计	F97Pro	上海棱光技术有限公司

4.2.2 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜的制备

①玻璃基底的清洗

选择长 20mm，宽 12mm 的玻璃基底，先用去离子水洗涤，再用 piranha 洗液浸泡 120min，去除表面残留的有机物，用大量清水冲洗。随后，用无水乙醇、去离子水反复清洗 3 次。将清洗干净的玻璃基底浸泡在无水乙醇中备用，使用前在 100℃ 条件下烘干处理。

②CsPbBr₃ 前驱体制备

精确称取 0.047mmol PbBr₂，0.047mmol CsBr 固体粉末溶于 1mL DMF 中超声溶解；在剧烈搅拌下依次加入 0.15mmol OAm、0.32mmol OA 用以稳定上述溶液，待其搅拌均匀后得 CsPbBr₃ 量子点前驱体溶液。

③ CsPbBr₃QD@SiO₂ 核壳纳米复合材料的制备

取 1.0mL 的钙钛矿前驱体溶液快速注入到剧烈搅拌的含 16μL (5.4mM) 正硅酸甲酯 (TMOS) 的甲苯 (20mL) 中 30 秒后，向其中注入 7μL 2.8% 的氨溶液，并将搅拌速度降至 180r/min，搅拌 120min。反应停止后，将混合溶液进行离心 (15000rpm, 10min)，弃掉上清液，用苯冲洗沉淀两次后保留沉淀，将洗涤后的沉淀置于真空干燥箱中，保持 40℃ 恒温，5h 烘干沉淀，将所得固体粉末封装贴标签备用。

④CsPbBr₃QD@SiO₂ 核壳纳米复合薄膜的制备

将上述步骤③所得 CsPbBr₃QD@SiO₂ 粉末，用 20mL 苯分散，将步骤①制得

的玻璃基底放在 5mL 离心管中，向其中加入 3mL CsPbBr₃QD@SiO₂ 的苯溶液，将玻璃基底浸没，通过离心浇铸法进行离心（5000rpm，15 min），离心停止后，取出 CsPbBr₃QD@SiO₂ 复合薄膜，快速烘干（100℃），将所得复合薄膜保存备用。

4.2.3 硝基芳香类爆炸物分子荧光传感检测

① 硝基芳香类爆炸物检测溶液的配制与荧光检测

精确称取 0.0046g 三硝基苯酚（TNP）固体，将其完全溶解于苯溶剂中，配制成 10mM 的大浓度的三硝基苯酚（TNP）溶液。再用苯将大浓度的三硝基苯酚（TNP）溶液稀释成 10^{-15} mol/L 的 TNP 溶液，然后每次取 100uL 10^{-15} mol/L 的 TNP 溶液快速滴加到 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜上，于 100℃下快速烘干。将 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜置于前后透光的光致发光测试卡槽中，以 365nm 波长激发，收集光致发光光谱数据，波长扫描范围在 400-650nm，扫描速度为 1000nm/min，狭缝宽度为 2nm，电压为 650V，波长间隔为 1nm。

其他芳香类化合物对硝基苯酚（PNP）、苯酚（BP）检测溶液的配制与荧光检测同上述步骤。爆炸物溶液滴涂操作如表 4.4 所示。

② 爆炸物提取液的配制

称取 23mg 的 TNP 固体和 30mg 木炭、硝酸铵、硝酸钾混合均匀后，用 10ml 苯提取，取上清液 100uL 滴涂到 CsPbBr₃QD@SiO₂ 复合薄膜上，快速烘干，进行光致发光检测。

③ 爆炸物提取液的荧光表征

将 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜置于前后透光的光致发光测试卡槽中，以 365nm 波长激发，收集光致发光光谱数据，波长扫描范围在 400-650nm，扫描速度为 1000nm/min，狭缝宽度为 2nm，电压为 650V，波长间隔为 1nm。

表 4.4 爆炸物溶液的滴涂操作

Table 4.4 Drop coating of explosive solution

实验组	溶液浓度 (mol/L)	滴涂次数	面密度 (nmol/cm ²)
1	10^{-15}	1	0.42×10^{-7}
2	10^{-15}	2	0.84×10^{-7}
3	10^{-15}	3	1.26×10^{-7}
4	10^{-15}	4	1.68×10^{-7}
5	10^{-15}	5	2.10×10^{-7}
6	10^{-15}	6	2.52×10^{-7}

4.3 结果与讨论

4.3.1 实验条件的优化

① 反应时间的优化

荧光传感器在分析检测过程中对目标分子应有快速的响应能力，为了确定最佳反应时间，将滴加了三硝基苯酚（TNP）苯溶液的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜置于荧光测试卡槽中，时间间隔为 1min 进行荧光强度测试。实验结果表明 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜的荧光强度在将三硝基苯酚苯溶液滴加至薄膜上快速烘干 1min 后便发生了大幅度猝灭，随后的时间段 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜荧光强度几乎没有变化，说明本课题制备的 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料能够作为荧光传感器对硝基芳香类爆炸物分子进行快速分析检测，故将反应时间 1min 作为荧光测试的最佳反应时间。

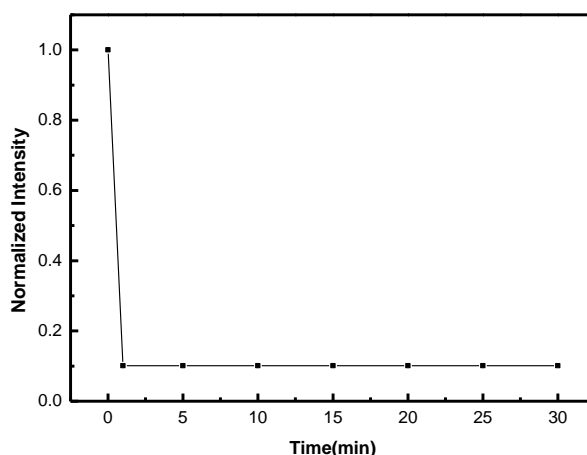


图 4.2 加入三硝基苯酚（TNP）后 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合材料荧光猝灭程度随时间的变化。

Fig 4.2 Effect of reaction time on the fluorescence quenching percentage of CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposites after adding TNP.

4.3.2 检测限

上述实验证实 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜基底对硝基芳香类爆炸物分子有荧光响应信号，为了进一步探究定量分析应用的可行性，在 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜基底上滴加相同浓度不同层数的检测物质溶液，分析光致发光猝灭程度与爆炸物分子浓度之间是否存在线性关系。

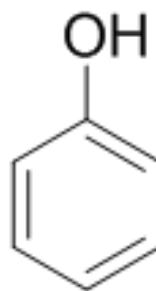
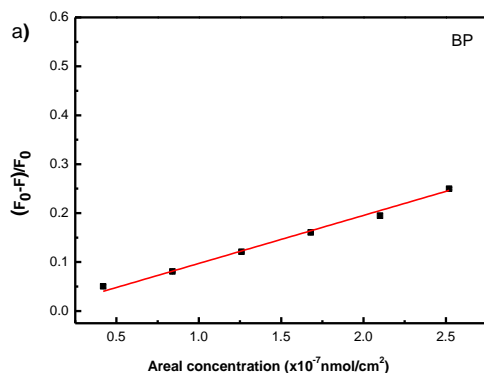
分别取浓度为 1×10^{-15} mol/L BP、PNP、TNP 的苯溶液，每次 100ul 滴涂在 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜基底上，进行光致发光检测。溶液浓度和对应的检

测分子面密度如表 4.5 所示:

表 4.5 线性实验中芳香类化合物的溶液浓度和对应的面密度

实验组	溶液浓度 (mol/L)	滴涂次数	面密度 (nmol/cm ²)
1	10 ⁻¹⁵	1	0.42x10 ⁻⁷
2	10 ⁻¹⁵	2	0.84x10 ⁻⁷
3	10 ⁻¹⁵	3	1.26x10 ⁻⁷
4	10 ⁻¹⁵	4	1.68x10 ⁻⁷
5	10 ⁻¹⁵	5	2.10x10 ⁻⁷
6	10 ⁻¹⁵	6	2.52x10 ⁻⁷

在光致发光测试开始时, 分别测试不加/加待测物后 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜基底的光致发光光谱, 测试结果发现纯复合薄膜的光致发光发射峰位置与滴加爆炸物溶液后的发射峰位置没有差异; 此外, 由于三种芳香类化合物没有光致发光性质, 故整个测试过程只出现 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜的发射峰, 因此选择这一出峰位置对应的光致发光强度作为定量分析检测点。为了减小误差, 表征时取 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜基底上的三个不同点进行光致发光测试, 取 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜的发射峰出峰位置所对应的发光强度的平均值和标准偏差进行分析。



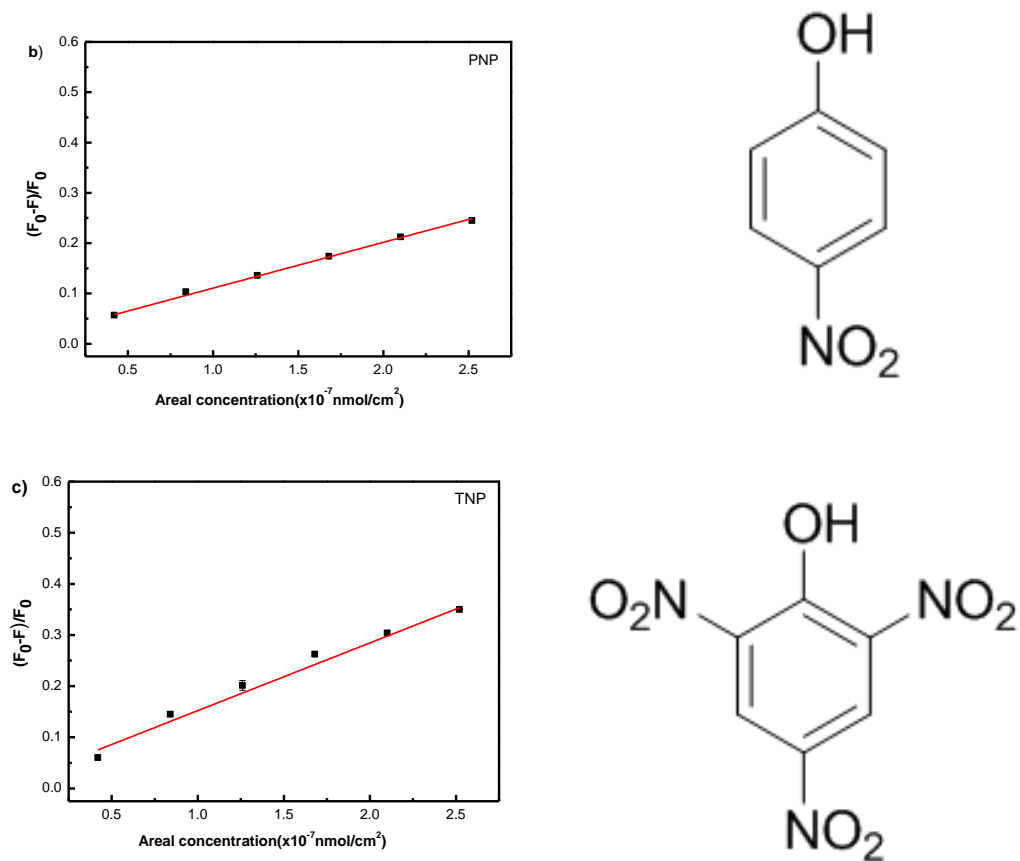


图 4.1 三种不同的芳香类化合物在 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜基底上的荧光猝灭程度及线性拟合结果 a) BP, b) PNP, c) TNP。

Fig 4.1 Fluorescence quenching degree of three different aromatic chemicals on CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposite film substrate and linear fitting results a) BP, b) PNP, c) TNP.

实验结果如图 4.1a-c 所示, 显示在波长为 529nm 左右 CsPbBr₃QDs@SiO₂ 纳米复合薄膜的发射峰的荧光猝灭率与三种不同的芳香类化合物的面密度存在较好的线性关系, 具体线性拟合结果如表 4.6 所示:

表 4.6 芳香类化合物在 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜基底上的荧光猝灭程度线性拟合结果

Table 4.6 The results of the linear regression for fluorescence quenching degree of aromatic compounds on CsPbBr₃QD@SiO₂ nanocomposite film substrate

检测样品	基底	截距	斜率	相关系数 R ²
TNP	CsPbBr ₃ QD@SiO ₂	0.01977	0.13242	0.98874
PNP	CsPbBr ₃ QD@SiO ₂	0.01960	0.09100	0.99811
BP	CsPbBr ₃ QD@SiO ₂	-0.00104	0.09821	0.99585

实验测得玻璃基底的噪音强度平均值约为 0.01，将信号值为噪音三倍时的检测分子浓度定义为检测限，即检测限浓度下所得荧光猝灭程度为噪音值的三倍，由此，可通过线性拟合直线结果估算芳香类化合物检测限，具体公式如下：

$$\text{检测限 LOD} = (\text{噪音值} \times 3 - \text{截距}) / \text{斜率} \quad (4.1)$$

由此公式估算所得的 TNP、PNP、BP 在 CsPbBr₃QDs@SiO₂ 纳米复合薄膜基底上的检测限如表 4.7 所示：

表 4.7 估算得到三种检测物质检测限

Table 4.7 The estimated LOD of three detection substances

检测样品	基底	检测限 $\times 10^{-7} \text{ nmol/cm}^2$
TNP	CsPbBr ₃ QD@SiO ₂	0.077
PNP	CsPbBr ₃ QD@SiO ₂	0.11
BP	CsPbBr ₃ QD@SiO ₂	0.32

分析实验结果可得：

①当三种检测物与 CsPbBr₃QD@SiO₂ 复合薄膜相互作用时，CsPbBr₃@SiO₂ 纳米复合薄膜能够快速、有效检测到上述硝基芳香类化合物与酚类化合物，该纳米复合薄膜基底上 TNP 的检测限面密度能够达到 $0.077 \times 10^{-7} \text{ nmol/cm}^2$ ，PNP 的检测限面密度为 $0.11 \times 10^{-7} \text{ nmol/cm}^2$ ，而对于同 TNP、PNP 结构相似的 BP 的检测限面密度也能够达到 $0.32 \times 10^{-7} \text{ nmol/cm}^2$ ；CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜对三种化合物的检测程度依次是 TNP>PNP>BP，结合三种化合物的化学结构式可知，-NO₂ 为强吸电子基团，而-OH 的吸电子能力不及-NO₂，TNP 中含有三个-NO₂ 官能团，PNP 只含有一个-NO₂ 官能团，BP 中无-NO₂ 官能团，故 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜对三种检测物的检测程度存在差异。

②基于 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜基底上的荧光检测体系对于硝基芳香类爆炸物分子的定量分析有一定的可行性。

4.3.3 准确度与精密度

在样品测定过程中，真实值与测定值通常存在一定的差异。如果实验方法具有可行性，在保持实验条件和实验参数不变的情况下，即使存在随机误差和系统误差，真实值与测定值也应该接近同一数值。为了确定该测定方法的可行性和正确性，进行了准确度与精密度的计算来判断。由于实验过程中检测样品经过一些预处理过程后会有一定的损失，为了确认其是否还能继续用于分析检测中，常常会对样品的分析方法进行验证。在本实验中，准确配制 $1 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$ BP、PNP、

TNP 的苯溶液, 取 100ul 滴涂在 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜基底上, 快速烘干进行光致发光检测, 此时待测样品分子面密度为 0.42×10^{-7} nmol/cm²。利用 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜荧光强度变化及标准曲线计算得到三种检测样品的浓度及其回收率。实验数据如表 4.5 所示。

表 4.5 准确度与精密度

Table 4.5 The accuracy and precision

样品名称	真实浓度 (nmol/cm ²)	测定浓度 (nmol/cm ²)	回收率(%)	平均回收 (%)	RSD(%)
TNP	0.42×10^{-7}	0.4121×10^{-7}	98.13	100.03	1.94
		0.4284×10^{-7}	101.95		
		0.4201×10^{-7}	100.02		
PNP	0.42×10^{-7}	0.4204×10^{-7}	100.09	98.03	1.83
		0.4068×10^{-7}	96.86		
		0.4080×10^{-7}	97.15		
BP	0.42×10^{-7}	0.4227×10^{-7}	100.65	99.15	1.55
		0.4098×10^{-7}	97.58		
		0.4168×10^{-7}	99.23		

根据表 4.5 数据可得, 本实验所采用的检测方法能够推算出三种检测物的浓度。BP、PNP、TNP 样品回收试验的平均回收率分别是 99.15%, 98.03%, 100.03%, 测定浓度与真实浓度值接近, 其相对标准偏差分别是 1.55%, 1.82%, 1.91%, 测定浓度偏差范围小, 由此可推断, 用基于 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜的荧光分析检测平台, 定量检测芳香类化合物的方法具有较好的精密度与准确度。

4.3.4 提取液的含量检测

为了进一步验证该检测方法在实际应用中的可能性, 本课题将 TNP 与制备炸药的原材料及炸药中的部分混合物质硝酸钾、硝酸铵、木炭混合均匀后, 用苯溶剂提取, 取上清液 100ul 滴涂到 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜上, 快速烘干, 进行荧光测试, 检测结果如图 4.2 所示:

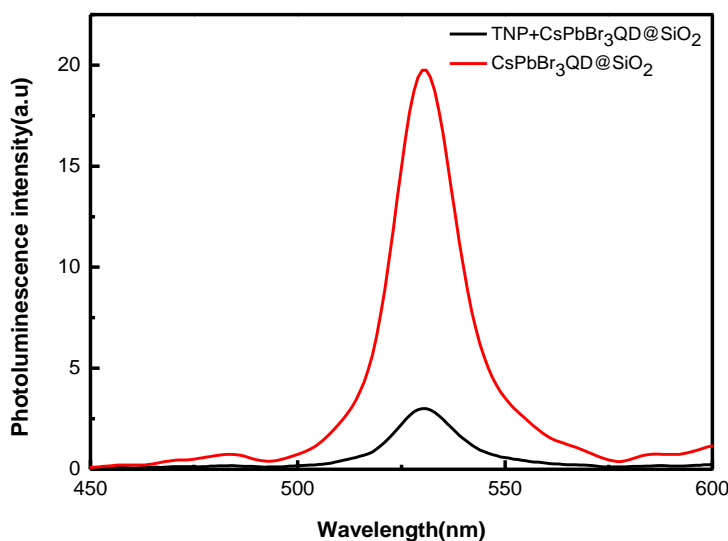


图 4.2 爆炸物提取液中 TNP 对 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜的荧光猝灭图。

Fig 4.2 Fluorescence quenching spectra of CsPbBr₃QD@SiO₂ in TNP extracted from explosives.

从图 4.2 的光致发光光谱图来看, CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜对爆炸物分子 TNP 的响应信号几乎没有受到炸药原材料及混合干扰物质的影响, 这可能归因于原材料及其干扰物质在苯溶剂中近乎不溶, 故而不会影响到 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜对三硝基苯酚 (TNP) 的检测。

4.4 小结

荧光分光光度法测得 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜的荧光强度在硝基芳香类爆炸物三硝基苯酚、硝基苯酚及与前两者结构相似的苯酚的作用下强度减弱, 即发生荧光猝灭, 并且随着检测物质浓度的增大, CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜的荧光强度逐渐减弱, 由光致发光猝灭程度来推算爆炸物检测分子的浓度, 具有较好的准确度与精密度, 且实验所得结果几乎不受爆炸物组成成分和干扰物质的影响。

从实验结果能够说明, 可以通过苯溶剂将爆炸物中的氧化性成分从固体爆炸混合物中用提取出来, 滴涂在 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜表面进行荧光检测, 以 CsPbBr₃QD@SiO₂ 纳米复合薄膜荧光猝灭程度进行定量分析, 体现出本课题提出的爆炸物分子荧光检测方案灵敏度高、准确性好, 进而说明运用该方法检测硝基芳香类爆炸物分子具有一定的可行性和优势。

5 结论与展望

5.1 结论

本课题的实验构思是基于在室温下制备 CsPbBr_3 量子点的方法,通过调节反应体系中极性溶剂与非极性溶剂的体积比,以保证均相制备 CsPbBr_3 量子点胶体溶液,整个反应过程中溶液保持澄清透明。随后,为了提高均相制备所得 CsPbBr_3 钙钛矿量子点的稳定性,以氨溶液作为催化剂,通过调节氨溶液的组成成分降低反应体系中溶剂总极性进而有效控制 CsPbBr_3 量子点发生分解;与此同时利用氨水的催化性能有效促进正硅酸甲酯的水解,快速缩合形成惰性氧化物二氧化硅对 CsPbBr_3 量子点进行有效包覆;最后,将稳定性得以提高的二氧化硅包 CsPbBr_3 量子点复合纳米材料应用到荧光分析检测中。在荧光分析检测技术中,荧光团是荧光传感器中必不可少的组成部分,而 CsPbBr_3 量子点是近年来具有优异发光性能的新型半导体材料,其高荧光量子产率、较低窄线宽度及可见光区域的发光可调性有效提高了以它为基础的检测方法的灵敏度与选择性。因此,本文提出一种基于 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合薄膜的光致发光检测平台,为高效检测硝基芳香类爆炸物分子提供了一种可行性分析方法。

本课题结合室温下过饱和重结晶原理,探究出均相制备 CsPbBr_3 量子点纳米材料的最优条件,在该制备方法基础上,通过调节反应体系中碱性催化剂氨溶液的含量和组成成分,以正硅酸甲酯作为硅前驱体均相制备得到 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料。在制备过程中通过优化实验参数来获得最佳实验条件:全无机钙钛矿前驱体与非极性溶剂甲苯的体积比为可为 1:20,反应温度为 25°C ,有机配体油胺和油酸的体积比为 1:2,配体与钙钛矿前驱体摩尔比为 10:1,反应时间为 120min。反应制得的复合纳米材料通过一系列表征对其形貌大小、组成成分、结构和光学性能进行分析,结果表明:通过该实验方法制备出了具有单斜晶相的 CsPbBr_3 量子点,其平均直径在 9nm 左右,且具有良好的结晶度和分散性;从 TEM 表征结果可直观地看到,本课题所提出的制备方法将二氧化硅成功包覆于 CsPbBr_3 量子点表面,且为核壳纳米复合结构。从傅里叶变换红外光谱表征结果可得,该复合纳米材料含有 Cs、Pb、Br、Si、O、C、N、H 元素,从材料的红外特征吸收谱图中能够证明该 CsPbBr_3 仍受油胺、油酸的保护。通过光致发光光谱得到 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料具有强烈的荧光效应,测得其 $\text{FWHM}=21\text{nm}$,在二氧化硅的有效保护下, CsPbBr_3 量子点的光致发光强度得以提高,说明新的复合材料具有良好的稳定性。这些表征结果为后续的实验探究提供了较为充分的依据。

在成功制备材料后,本文探究了基于 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料对硝基

芳香类爆炸物定性、定量分析方法的可行性。首先,考察了 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合薄膜响应时间对检测物的影响,在反应 1min 后 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合薄膜的光致发光强度便无明显变化,因此将响应时间设定为 1min。然后,以 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合薄膜基底作为荧光探针,对硝基芳香类爆炸物 2,4,6-三硝基苯酚 (TNP)、对硝基苯酚 (PNP) 及与二者化学结构相似的苯酚 (BP) 进行分析检测,发现检测物 2,4,6-三硝基苯酚、对硝基苯酚、苯酚的浓度与 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合材料的荧光猝灭程度具有较好的线性关系,三种被检测物质的最低检测限依次为 $0.077 \times 10^{-7} \text{ nmol/cm}^2$, $0.11 \times 10^{-7} \text{ nmol/cm}^2$, $0.32 \times 10^{-7} \text{ nmol/cm}^2$; 通过将检测分子吸附在 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合薄膜基底上时的光致发光猝灭程度来推算检测物质的分子浓度,具有较好的准确度与精密度,且实验结果未受到爆炸物制备过程中原材料组成成分及干扰物质的影响。由此证实了本课题提出的基于 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 纳米复合薄膜的爆炸物荧光分析检测方法具有可行性。

5.2 展望

由不同的单一卤素、两种或三种卤素掺杂、不同有机配体的封端保护制备而成的无机卤化钙钛矿具有不同的晶型结构、不同的形貌或者维度,进而导致钙钛矿纳米晶体的理化性质发生变化。本课题探究了单一 Br 元素为卤素源制备所得的无机钙钛矿量子点及其纳米复合材料在荧光分析检测中的应用。在本课题工作处于尾声的阶段,一些深入研究尚待发现,课题相关工作仍需进一步钻研与开展:

①进一步探究均相合成其他卤化物钙钛矿量子点的制备方法以及所得产物的结构特征、光学性质;

②通过元素掺杂以改变无机卤化钙钛矿量子点的能带结构,提高无机卤化钙钛矿量子点的湿稳定性、热稳定性;此外,还可以通过其他金属掺杂对 Pb 进行有效替换制备出无毒材料,进一步探究金属掺杂卤化钙钛矿材料的荧光检测能力;

③拓展 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 复合纳米材料的荧光检测应用,例如食品中的有害物质检测,体育赛事中违禁药物兴奋剂的检测,探究基于 $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 复合纳米材料均匀性薄膜及其在荧光检测平台的能力;

总之, $\text{CsPbBr}_3\text{QD@SiO}_2$ 复合纳米材料具有的优异光电性能赋予其在传感分析检测中极大的潜力,值得进一步研究、找寻其更多的应用价值。

参考文献

- [1] Xu Y, Wang X, Zhang W L, et al. Recent progress in two-dimensional inorganic quantum dots[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(2): 586-625.
- [2] Schiffman J D, Balakrishna R G. Quantum dots as fluorescent probes: Synthesis, surface chemistry, energy transfer mechanisms, and applications[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 258: 1191-1214.
- [3] Lu S, Sui L, Liu J, et al. Near - Infrared Photoluminescent Polymer–Carbon Nanodots with Two - Photon Fluorescence[J]. Advanced materials, 2017, 29(15): 1603443.
- [4] Lu L Q, Tan T, Tian X K, et al. Visual and sensitive fluorescent sensing for ultratrace mercury ions by perovskite quantum dots[J]. Analytica chimica acta, 2017, 986: 109-114.
- [5] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $\text{X} = \text{Cl, Br, and I}$): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. Nano letters, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [6] Li X, Wu Y, Zhang S, et al. Quantum Dots: CsPbX_3 Quantum Dots for Lighting and Displays: Room - Temperature Synthesis, Photoluminescence Superiorities, Underlying Origins and White Light - Emitting Diodes[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(15):2584-2584.
- [7] Huang H, Zhao F, Liu L, et al. Emulsion synthesis of size-tunable $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ quantum dots: an alternative route toward efficient light-emitting diodes[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(51): 28128-28133.
- [8] Tong Y, Bladt E, Aygüler M F, et al. Highly Luminescent Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Tunable Composition and Thickness by Ultrasonication[J]. Angewandte Chemie, 2016, 55(44):13887-13892.
- [9] Qi J, Zhang L, Wang H, et al. Enhanced electron extraction using SnO_2 for high-efficiency planar-structure $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ -based perovskite solar cells[J]. Nature Energy, 2016, 1(1):16177.
- [10] Divitini G, Cacovich S, Matteocci F, et al. In situ observation of heat-induced degradation of perovskite solar cells[J]. Nature Energy, 2016, 1(2): 15012.
- [11] Sun Q, Yin W J. Thermodynamic stability trend of cubic perovskites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(42): 14905-14908.
- [12] Zhang Y, Liu J, Wang Z, et al. Synthesis, properties, and optical applications of low-dimensional perovskites[J]. Chemical communications, 2016, 52(94): 13637-13655.
- [13] Yakunin S, Protesescu L, Krieg F, et al. Erratum: Low-threshold amplified spontaneous

- emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2015, 6:8056.
- [14] Song J, Li J, Li X, et al. Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX_3) [J]. *Advanced Materials*, 2016, 27(44):7162-7167.
- [15] Hong K, Van Le Q, Kim S Y, et al. Low-dimensional halide perovskites: review and issues[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(9): 2189-2209.
- [16] Colella S, Mosconi E, Fedeli P, et al. $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties[J]. *Mrs Proceedings*, 2014, 1667(22):4613-4618.
- [17] McMeekin D P, Sadoughi G, Rehman W, et al. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells[J]. *Science*, 2016, 351(6269): 151-155.
- [18] Saliba M, Matsui T, Domanski K, et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance[J]. *Science*, 2016, 354(6309): 206-209.
- [19] Goldschmidt V M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. *Skrifter Norske Videnskaps*[J]. *Akad. Oslo I. Mat-Nat. K1*, 1926, 8: 112-117.
- [20] Kieslich G, Sun S, Cheetham A K. Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: new tricks for an old dog[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(12):4712-4715.
- [21] Xing J, Xin F L, Zhang Q, et al. Vapor Phase Synthesis of Organometal Halide Perovskite Nanowires for Tunable Room-Temperature Nanolasers[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(7):4571-4577.
- [22] Wu H, Hu L, Rowell M W, et al. Electrospun Metal Nanofiber Webs as High-Performance Transparent Electrode[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(10):4242-4248.
- [23] Pathak S, Sakai N, Wisnivesky Rocca Rivarola F, et al. Perovskite crystals for tunable white light emission[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(23): 8066-8075.
- [24] Wei Y, Cheng Z, Lin J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(1): 310-350.
- [25] Lin C C, Jiang D H, Kuo C C, et al. Water-resistant efficient stretchable perovskite-embedded fiber membranes for light-emitting diodes[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(3): 2210-2215.
- [26] Ping-Chun T, Jung-Yao C, Ender E, et al. Uniform Luminous Perovskite Nanofibers with Color-Tunability and Improved Stability Prepared by One-Step Core/Shell Electrospinning[J]. *Small*, 2018, 14(29).
- [27] Zhang H, Wang X, Liao Q, et al. Embedding Perovskite Nanocrystals into a Polymer

- Matrix for Tunable Luminescence Probes in Cell Imaging[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(7):1604382.
- [28] Liao J F, Xu Y F, Wang X D, et al. CsPbBr₃ Nanocrystal/MO₂ (M= Si, Ti, Sn) Composites: Insight into Charge-Carrier Dynamics and Photoelectrochemical Applications[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(49): 42301-42309.
- [29] Zhong Q, Cao M, Hu H, et al. One-Pot Synthesis of Highly Stable CsPbBr₃@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles[J]. *ACS nano*, 2018, 12(8): 8579-8587.
- [30] Shao H, Bai X, Pan G, et al. Highly efficient and stable blue-emitting CsPbBr₃@SiO₂ nanospheres through low temperature synthesis for nanoprinting and WLED[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(28): 285706.
- [31] Li Z, Kong L, Huang S, et al. Highly Luminescent and Ultra-stable CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots-silica/alumina Monolith[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(28):8246-8250.
- [32] Loiudice A, Saris S, Oveisi E, et al. CsPbBr₃ QD/AlO_x inorganic nanocomposites with exceptional stability in water, light, and heat[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(36): 10696-10701.
- [33] Zhang X, Wang H C, Tang A C, et al. Robust and stable narrow-band green emitter: an option for advanced wide-color-gamut backlight display[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(23): 8493-8497.
- [34] Wei Y, Cheng Z, Lin J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(1): 310-350.
- [35] Li X , Wang Y , Sun H , et al. Amino-Mediated Anchoring Perovskite Quantum Dots for Stable and Low-Threshold Random Lasing[J]. *Advanced Materials*, 2017:1701185.
- [36] Akkerman Q A, Park S, Radicchi E, et al. Nearly Monodisperse Insulator Cs₄PbX₆(X = Cl, Br, I) Nanocrystals, Their Mixed Halide Compositions, and Their Transformation into CsPbX₃Nanocrystals:[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(3):1924-1930.
- [37] Liu Z, Bekenstein Y, Ye X, et al. Ligand mediated transformation of cesium lead bromide perovskite nanocrystals to lead depleted Cs₄PbBr₆ nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(15): 5309-5312.
- [38] Yin J, Zhang Y, Bruno A, et al. Intrinsic lead ion emissions in zero-dimensional Cs₄PbBr₆ nanocrystals[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(12): 2805-2811.
- [39] Quan L N, Quintero - Bermudez R, Voznyy O, et al. Highly emissive green perovskite nanocrystals in a solid state crystalline matrix[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(21):

- 1605945.
- [40] Zhang X , Xu B , Zhang J , et al. All-Inorganic Perovskite Nanocrystals for High-Efficiency Light Emitting Diodes: Dual-Phase CsPbBr₃-CsPb₂Br₅ Composites[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(25):4595-4600.
 - [41] Zou S, Liu Y, Li J, et al. Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn (II) substitution for air-stable light-emitting diodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(33): 11443-11450.
 - [42] Qu L, Peng X. Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(9): 2049-2055.
 - [43] Pu C, Peng X. To battle surface traps on CdSe/CdS core/shell nanocrystals: shell isolation versus surface treatment[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(26): 8134-8142.
 - [44] Pan J, Quan L N, Zhao Y, et al. Highly Efficient Perovskite-Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Surface Engineering.[J]. Advanced Materials, 2016, 28(39):8718-8725.
 - [45] Inerbaev T M, Masunov A E, Khondaker S I, et al. Quantum chemistry of quantum dots: Effects of ligands and oxidation[J]. The Journal of chemical physics, 2009, 131(4): 044106.
 - [46] Kim N, Lee J, An H, et al. Color temperature control of quantum dot white light emitting diodes by grafting organic fluorescent molecules[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(46):9800-9804.
 - [47] Kim D, Fu Y, Kim J, et al. Improved electroluminescence of quantum dot light-emitting diodes enabled by a partial ligand exchange with benzenethiol[J]. Nanotechnology, 2016, 27(24):245203.
 - [48] Moon H, Lee C, Lee W, et al. Stability of Quantum Dots, Quantum Dot Films, and Quantum Dot Light - Emitting Diodes for Display Applications[J]. Advanced Materials, 2019: 1804294.
 - [49] Kumari K, Kumar U, Sharma S N, et al. Effect of surface passivating ligand on structural and optoelectronic properties of polymer: CdSe quantum dot composites[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(23): 235409.
 - [50] Kim T, Yoon C, Song Y G, et al. Thermal stabilities of cadmium selenide and cadmium-free quantum dots in quantum dot–silicone nanocomposites[J]. Journal of Luminescence, 2016, 177: 54-58.
 - [51] Pan J, Shang Y, Yin J, et al. Bidentate ligand-passivated CsPbI₃ perovskite nanocrystals for stable near-unity photoluminescence quantum yield and efficient red light-emitting diodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 140(2): 562-565.

- [52] Krieg F, Ochsenbein S T, Yakunin S, et al. Colloidal CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) nanocrystals 2.0: Zwitterionic capping ligands for improved durability and stability[J]. ACS energy letters, 2018, 3(3): 641-646.
- [53] Jang E, Jun S, Jang H, et al. White-Light-Emitting Diodes with Quantum Dot Color Converters for Display Backlights[J]. Advanced Materials, 2010, 22(28):3076-3080.
- [54] Ling Y, Yuan Z, Tian Y, et al. Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite Nanoplatelets[J]. Advanced Materials, 2016, 28(2):305-311.
- [55] Si J, Liu Y, He Z, et al. Efficient and high-color-purity light-emitting diodes based on in situ grown films of CsPbX₃ (X= Br, I) nanoplates with controlled thicknesses[J]. ACS nano, 2017, 11(11): 11100-11107.
- [56] Yuan M, Li N Q, Comin R, et al. Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes[J]. Nature Nanotechnology, 2016, 11(10):872-877.
- [57] Kwon K C, Hong K, Van Le Q, et al. Inhibition of Ion Migration for Reliable Operation of Organolead Halide Perovskite - Based Metal/Semiconductor/Metal Broadband Photodetectors[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(23):4213-4222.
- [58] Liu J, Xue Y, Wang Z, et al. Two-dimensional CH₃NH₃PbI₃ perovskite: Synthesis and optoelectronic application[J]. ACS nano, 2016, 10(3): 3536-3542.
- [59] Deng H, Yang X, Dong D, et al. Flexible and semitransparent organolead triiodide perovskite network photodetector arrays with high stability[J]. Nano letters, 2015, 15(12): 7963-7969.
- [60] Deng W, Zhang X, Huang L, et al. Aligned Single-Crystalline Perovskite Microwire Arrays for High-Performance Flexible Image Sensors with Long-Term Stability[J]. Advanced Materials, 2016, 28(11):2201-2208.
- [61] Song J, Xu L, Li J, et al. Monolayer and Few - Layer All - Inorganic Perovskites as a New Family of Two - Dimensional Semiconductors for Printable Optoelectronic Devices[J]. Advanced Materials, 2016, 28(24):4861-4869.
- [62] Quan L N, Yuan M, Comin R, et al. Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(8):2649.
- [63] Swarnkar A, Marshall A R, Sanhira E M, et al. Quantum dot-induced phase stabilization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite for high-efficiency photovoltaics[J]. Science, 2016, 354(6308):92-95.
- [64] Yan A, Guo Y, Liu C, et al. Tuning the Optical Properties of CsPbBr₃ Nanocrystals by Anion Exchange Reactions with CsX Aqueous Solution[J]. Nanoscale Research Letters, 2018, 13(1):185.
- [65] Zhang X, Wang H C, Tang A C, et al. Robust and stable narrow-band green emitter: an option for advanced wide-color-gamut backlight display[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(23):

- 8493-8497.
- [66] Malgras V, Henzie J, Takei T, et al. Stable blue luminescent CsPbBr₃ perovskite nanocrystals confined in mesoporous thin films[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(29): 8881-8885.
 - [67] Yoon H C, Lee S, Song J K, et al. Efficient and Stable CsPbBr₃ Quantum-Dot Powders Passivated and Encapsulated with a Mixed Silicon Nitride and Silicon Oxide Inorganic Polymer Matrix.[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(14):11756-11767.
 - [68] Tan Z K , Moghaddam R S , Lai M L , et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9):687-692.
 - [69] Kulbak M, Cahen D, Hodes G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(13):2452-2456.
 - [70] Sharma S, Weiden N, Weiss A. Phase diagrams of quasibinary systems of the type: ABX₃—A'BX₃; ABX₃—AB'X₃, and ABX₃—ABX'₃; X= halogen[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1992, 175(1): 63-80.
 - [71] Wang P, Zhang X, Zhou Y, et al. Solvent-controlled growth of inorganic perovskite films in dry environment for efficient and stable solar cells.[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1):2225.
 - [72] Sanehira E M, Marshall A R, Christians J A, et al. Enhanced mobility CsPbI₃ quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells[J]. *Science Advances*, 2017, 3(10):4204.
 - [73] Kim Y G, Kim T Y, Oh J H, et al. Cesium lead iodide solar cells controlled by annealing temperature[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(8): 6257-6263.
 - [74] Swarnkar A, Marshall A R, Sanehira E M, et al. Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics[J]. *Science*, 2016, 354(6308): 92-95.
 - [75] Song X, Liu X, Yu D, et al. Boosting two-dimensional MoS₂/CsPbBr₃ photodetectors via enhanced light absorbance and interfacial carrier separation[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(3): 2801-2809.
 - [76] Ramasamy P, Lim D H, Kim B, et al. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications[J]. *Chemical communications*, 2016, 52(10): 2067-2070.
 - [77] Haugan H J, Elhamri S, Szmulowicz F, et al. Study of residual background carriers in midinfrared InAs/GaSb superlattices for uncooled detector operation[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(7):240.

- [78] Sun M, Fang Q, Zhang Z, et al. All-Inorganic Perovskite Nanowires-InGaZnO Heterojunction for High-Performance Ultraviolet-Visible Photodetectors[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(8): 7231-7238.
- [79] Chen Q, Wu J, Ou X, et al. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators[J]. Nature, 2018, 561(7721): 88.
- [80] Yettapu G R, Talukdar D, Sarkar S, et al. Terahertz conductivity within colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: remarkably high carrier mobilities and large diffusion lengths[J]. Nano letters, 2016, 16(8): 4838-4848.
- [81] Brenner T M. Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(1):15007.
- [82] Brenner T M, Egger D A, Rappe A M, et al. Are Mobilities in Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskites Actually "High"?[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015:4754-4757.
- [83] Bao C, Yang J, Bai S, et al. Photodetectors: High Performance and Stable All - Inorganic Metal Halide Perovskite - Based Photodetectors for Optical Communication Applications (Adv. Mater. 38/2018)[J]. Advanced Materials, 2018, 30(38): 1870288.
- [84] Jizhong S, Jianhai L, Xiaoming L, et al. Nanocrystals: Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX₃)[J]. Advanced Materials, 2015, 27(44):7162-7167.
- [85] Li G, Rivarola F W R, Davis N J L K, et al. Highly efficient perovskite nanocrystal light-emitting diodes enabled by a universal crosslinking method[J]. Advanced Materials, 2016, 28(18): 3528-3534.
- [86] Zhang X, Liu H, Wang W, et al. Hybrid Perovskite Light - Emitting Diodes Based on Perovskite Nanocrystals with Organic - Inorganic Mixed Cations[J]. Advanced Materials, 2017, 29(18): 1606405.
- [87] Chen X, Hu H, Xia Z, et al. CsPbBr₃ perovskite nanocrystals as highly selective and sensitive spectrochemical probes for gaseous HCl detection[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(2): 309-313.
- [88] Wang Y, Zhu Y, Huang J, et al. Perovskite quantum dots encapsulated in electrospun fiber membranes as multifunctional supersensitive sensors for biomolecules, metal ions and pH[J]. Nanoscale Horizons, 2017, 2(4): 225-232.
- [89] Liu Y, Tang X, Zhu T, et al. All-inorganic CsPbBr₃ perovskite quantum dots as a photoluminescent probe for ultrasensitive Cu²⁺ detection[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(17): 4793-4799.

- [90] Wu C, Lu Q, Miu X, et al. A simple assay platform for sensitive detection of Sudan I-IV in chilli powder based on CsPbBr₃ quantum dots[J]. Journal of food science and technology, 2018, 55: 2497-2503.
- [91] Sun C, Zhang Y, Ruan C, et al. Efficient and stable white LEDs with silica - coated inorganic perovskite quantum dots[J]. Advanced Materials, 2016, 28(45): 10088-10094.
- [92] Chullasat K, Nurerk P, Kanatharana P, et al. A facile optosensing protocol based on molecularly imprinted polymer coated on CdTe quantum dots for highly sensitive and selective amoxicillin detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 254: 255-263.
- [93] Huang S, Guo M, Tan J, et al. Novel Fluorescence Sensor Based on All-Inorganic Perovskite Quantum Dots Coated with Molecularly Imprinted Polymers for Highly Selective and Sensitive Detection of Omethoate[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(45): 39056-39063.
- [94] Panneerselvam D M, Kabir M Z. Evaluation of organic perovskite photoconductors for direct conversion X-ray imaging detectors[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2017, 28(10):1-8.
- [95] Kim H, Han J S, Choi J, et al. Halide Perovskites for Applications beyond Photovoltaics[J]. Small Methods, 2018, 2(3): 1700310.
- [96] Sun Q, Yin W J. Thermodynamic stability trend of cubic perovskites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(42): 14905-14908.
- [97] Divitini G, Cacovich S, Matteocci F, et al. In situ observation of heat-induced degradation of perovskite solar cells[J]. Nature Energy, 2016, 1(2): 15012.
- [98] Yolanda, Salinas, Ramón, Martínez-Máñez, María D, Marcos, Félix, Sancenón, Ana M, Costero, Margarita, Parra, Salvador, Gil. Optical chemosensors and reagents to detect explosives.[J]. Chemical Society reviews, 2012, 41(3): 1261-96.
- [99] WANG W G, LIANG X X, CHENG S S, et al. Development of ion mobility spectrometry and its application for detection trace explosives[J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(12): 1079.
- [100] Aniket, Chowdhury, Partha Sarathi, Mukherjee. Electron-rich triphenylamine-based sensors for picric acid detection.[J]. The Journal of organic chemistry, 2015, 80(8): 4064-75.
- [101] O'Mahony A M, Wang J. Nanomaterial-based electrochemical detection of explosives: a review of recent developments[J]. Analytical Methods, 2013, 5(17): 4296-4309.
- [102] Holthoff E L, Stratis-Cullum D N, Hankus M E. A nanosensor for TNT detection based on molecularly imprinted polymers and surface enhanced Raman scattering[J]. Sensors, 2011, 11(3): 2700-2714.

附 录

A. 作者在攻读学位期间发表的论文目录:

- [1] 龚友丽, 莫志宏. 无机卤化铯铅钙钛矿量子点的研究进展, [J]. 中国科技论文在线, 2019,04:226.

B. 学位论文数据集

关键词		密级		中图分类号	
CsPbBr ₃ 量子点；均相制备；CsPbBr ₃ QD@SiO ₂ 纳米复合材料；荧光传感；硝基芳香类爆炸物		公开		O6	
学位授予单位名称	学位授予单位代码	学位类别		学位级别	
重庆大学	10611	学术学位		硕士	
论文题名		并列题名		论文语种	
CsPbBr ₃ 量子点及其纳米复合材料的均相制备与分析应用				中文	
作者姓名	龚友丽	学号		20161802020	
培养单位名称		培养单位代码			
重庆大学		10611			
学科专业	研究方向	学制		学位授予年	
化学	纳米材料	3 年		2019 年	
论文提交日期	2019.6	论文总页数		80	
导师姓名	莫志宏	职称		教授	
答辩委员会主席		魏子栋			
电子版论文提交格式					
文本 (√) 图像 () 视频 () 音频 () 多媒体 () 其他 ()					

致 谢

韶华飞逝，时光荏苒。从怀着憧憬踏入重庆大学校园的那一天到现在满载收获将要结束三年研究生时光，所有回忆此时此刻都还历历在目。感谢重庆大学和化学化工学院在这宝贵的三年中给予我的一切，无论是专业知识还是思维方法亦或是看待世界的角度都令我受益匪浅，这些都将成为我今后人生道路上一笔无价的财富。这三年来，我的各方面进步离不开导师和实验室同门的督促，在此，我想向他们表达最诚挚的谢意。

首先，我要感谢我的导师莫志宏教授。研究生学习生活三年里，从研究方向入门、课题选取、方案制定与修整到具体实验操作，无不凝聚着莫老师的辛勤指导和耐心解答。这个过程中有过失败也有过迷茫，但在莫老师秉承严谨治学态度的悉心指导下，带领我将大问题化解为小问题，再将小问题都一一解决，这使我更有勇气也更有信心去面对将来人生道路上的各种困难。在大家眼中，莫老师是一位时刻关注科技发展前沿的导师，这不仅体现在老师实验室日常的工作中，也体现在老师和课题组同学们的交流中，莫老师诲人不倦和积极探索的精神深深感染着我，值得我一生学习。

其次，感谢实验室已经毕业的博士韦正楠师兄在科研上对我的严格要求和耐心指导；感谢已经毕业的冷凤师姐、周海玲师姐在实验上对我的帮助；感谢同届的魏松、王天丽的陪伴、支持和鼓励；感谢师弟周坤对我的实验课题提出的建议；感谢师妹张洁、郭方的鼎力协助。研究生三年，在这样温暖且学风良好的实验室里，从学习到日常生活，无不让我倍感珍惜。感谢能够和大家相遇，祝你们工作顺利、学业进步！

再者，要感谢身边同学对我的帮助，感谢家人为我的付出，感谢学院对我们的关爱，感谢学校的培养，我将用我所学到的知识回报给社会，为积极建设强大的祖国而前进。

最后，衷心祝愿参加我论文评阅和答辩的每一位老师！

谢谢！

龚友丽

二〇一九年四月 于重庆

学位论文独创性声明

本人声明所呈交的 硕士 学位论文
《G/PbBi 量比及其纳米复合材料的制备与分析应用》是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：樊友丽

签字日期：2019.05.29

导师签名：李永强

签字日期：2019.05.30

学位论文使用授权书

本学位论文作者完全了解重庆大学有关保留、使用学位论文的规定。学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权重庆大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编学位论文，可以以电子、网络及其他数字媒体形式公开出版。

非军工项目保密的学位论文在解密后也遵守此规定。（涉密期限至____年____月____日。）

作者签名：樊友丽

导师签名：李永强
2019年 05月 30日

备注：审核通过的军工涉密论文不得签署“授权书”；须填写以下内容：

该论文属于军工涉密论文，其密级是____，涉密期限至____年____月____日。

说明：本声明及授权书必须装订在提交的学位论文最后一页。